



UNIUNEA EUROPEANĂ



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI ȘI
CERCETĂRII
ȘTIINȚIFICE

OPOSDRU



Universitatea POLITEHNICA
din București

FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Investește în oameni!

Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Proiect POSDRU/159/1.5/S/132397 – Excelență în cercetare prin burse doctorale și postdoctorale – ExcelDOC



Universitatea

“Dunărea de Jos” din Galați

Școala doctorală de Inginerie
Centrul de Nanostructuri și
Materiale Funcționale - CNMF



Universidade

Nova de Lisboa

Programa Doutoral em
Nanotecnologias e Nanociências
CENIMAT I3N/FCT/UNL

TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

***Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție
la temperaturi scăzute***

***Solution based functional thin films and nanostructures
processed at low temperatures***

Doctorand,

Ing. Alexandru ALEXA

Conducător de doctorat **Prof.dr.chim. Viorica Domnica MUȘAT**

Conducător de doctorat cotutelă **Prof.dr.ing. Elvira Maria FORTUNATO**

Seria I5: Ingineria materialelor Nr. 10

Galați, 2017



FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Investește în oameni!

Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Proiect POSDRU/159/1.5/S/132397 – Excelență în cercetare prin burse doctorale și postdoctorale – ExcelDOC



Universitatea
"Dunărea de Jos" din Galați

Școala doctorală de Inginerie
Centrul de Nanostructuri și
Materiale Funcționale - CNMF



Universidade
Nova de Lisboa

Programa Doutoral em
Nanotecnologias e Nanociências
CENIMAT I3N/FCT/UNL

Nr. Decizie Senat 919 din 26.05.2017

TEZĂ DE DOCTORAT

*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție
la temperaturi scăzute*

*Solution based functional thin films and nanostructures
processed at low temperatures*

Doctorand,

Ing. Alexandru ALEXA

Conducător de doctorat **Prof.dr.chim. Viorica Domnica MUȘAT**

Conducător de doctorat cotutelă **Prof.dr.ing. Elvira Maria FORTUNATO**

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof.dr.ing. Cătălin Fetecău	de la	Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
Referent	Dr.chim. Oana Carp	de la	Institutul de Chimie Fizică „Ilie G. Murgulescu” al Academiei Romane, București
Referent	Prof.dr.ing. Anca Duță Capră	de la	Universitatea „Transilvania” din Brașov
Referent	Prof.dr.ing.fiz. Nicolae Țigău	de la	Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

Seria I5: Ingineria materialelor Nr. 10

Galați, 2017

Seriile tezelor de doctorat sustinute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

Domeniul **ȘTIINȚE INGINEREȘTI**

Seria I 1: **Biotehnologii**

Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**

Seria I 3: **Inginerie electrică**

Seria I 4: **Inginerie industrială**

Seria I 5: **Ingineria materialelor**

Seria I 6: **Inginerie mecanică**

Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**

Seria I 8: **Ingineria sistemelor**

Domeniul **ȘTIINȚE ECONOMICE**

Seria E 1: **Economie**

Seria E 2: **Management**

Domeniul **ȘTIINȚE UMANISTE**

Seria U 1: **Filologie-Engleză**

Seria U 2: **Filologie-Română**

Seria U 3: **Istorie**

Teza a fost realizată în cotutelă cu Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Portugalia.

Pentru realizarea tezei, autorul a beneficiat de sprijinul financiar oferit de Proiect POSDRU/159/1.5/S/132397 – Excelență în cercetare prin burse doctorale și postdoctorale – ExcelDOC, Programul Erasmus+ (mobilitate externă la Cenimat/FCT/UNL 2016) și proiectul PN-II-PT-PCCA Contract Nr. 27/2014 NANOZON.

**

The cotutorship of thesis was performed with Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Portugal.

In order to achieve the thesis, the author has benefited of financial support offered by POSDRU/159/1.5 /S/132397 project – Excellence in research through doctoral and postdoctoral scholarships – ExcelDOC, Erasmus+ Programm (mobility at Cenimat/FCT/UNL 2016) and project PN-II-PT-PCCA No. 27/2014 NANOZON.

**

Rezultatele prezentate în această lucrare nu pot fi reproduse sau utilizate fără acordul scris al conducătorilor și autorului și citarea corespunzătoare.

Mulțumiri

Doresc să încep prin a adresa respectuoase mulțumiri doamnei **Prof. dr.chim. Viorica Domnica Mușat**, conducătorul științific al lucrării, pentru profesionalismul și grija cu care m-a inițiat și ghidat pe drumul către obținerea titlului de doctor în științe, pentru competența și permanenta îndrumare științifică, pentru sprijinul acordat în realizarea experimentelor și pentru sprijinul real acordat pe întreaga perioadă de desfășurare a doctoratului și a elaborării tezei de doctorat.

De asemenea, doresc să mulțumesc doamnei **Prof.dr. Elvira Fortunato**, conducătorul în calitate de la Facultatea de Științe și Tehnologii, Universitatea NOVA din Lisabona (FCT-UNL), Centrul de cercetare CENIMAT/I3N (Center of Materials Investigation- Institute of Nanostructures, Nanomodelling and Nanofabrication), care mi-a acordat oportunitatea deosebită de a lucra în cadrul unei echipe cu un înalt profesionalism, minunata echipă a CENIMAT (printre care Rodrigo Martins, Rita Branquinho, Alexandra Gonçalves, Joana V. Pinto, Daniela Salgueiro, Ana Pimentel), într-un mediu foarte competitiv și cu o infrastructură de cel mai înalt nivel.

Mulțumiri deosebite adresez referenților științifici oficiali, doamnei **Dr.chim.Oana Carp** (Institutul de Chimie Fizică „Ilie G. Murgulescu” al Academiei Romane, București), doamnei **Prof.dr.ing. Anca Duță Capră** (Universitatea „Transilvania” din Brașov, Facultatea Design de Proiect și Mediu), domnului **Prof.dr.ing.fiz. Nicolae Țigău** (Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, Facultatea de Științe și Mediu), și domnului **Prof.dr.ing. Cătălin Fetecău** (Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, Facultatea de Inginerie) pentru onoarea de a accepta calitatea de președinte al comisiei de doctorat.

Mulțumiri deosebite adresez domnilor **Prof.dr.ing. Laurențiu Frangu**, **Prof.dr.ing.fiz. Nicolae Țigău** și **ȘI.dr.ing. Alexandru Petrică**, membri ai comisiei de îndrumare, care pe parcursul stagiului doctoral, au contribuit la interpretarea rezultatelor și la formarea mea ca specialist în domeniu.

Se cuvine să aduc calde mulțumiri unor persoane care, de-a lungul timpului, într-un fel sau altul, și-au lăsat amprenta asupra mea.

Domnilor Profesori, **Prof.dr.ing. Mihaela Potecașu**, **Prof. Francisco Manuel Braz Fernandes**, **Mihai Crăciunescu**, care mi-au rămas un adevărat model academic de urmat. Profesorilor din școala universitară și din școlile preuniversitare de asemeni le mulțumesc!

Le mulțumesc acelor dintre participanții la conferințele internaționale care m-au făcut să reflect asupra muncii mele, editorilor lucrărilor științifice publicate, studenților Erasmus care m-au învățat diferite moduri de a privi lumea.

Staff-urilor Universităților „Dunărea de Jos” din Galați și Nova de Lisboa și ale centrelor de cercetare, pentru că mi-au facilitat prezența mea în colectivele celor două instituții.

Colegilor care au împărțit laboratorul cu mine: **Anca Danciu Istrate**, **Laura Dartu**, **Aurel Tăbăcaru**, **Bogdan Diaconu**, **Monica Mazilu**, **Mariana Ibănescu**, **Elena Vâlcu**, **Viorica Pleșcan**, **Liviu Gurău**, **Ana Filip**, din Portugalia **Ines Cunha**, **Paul Grey**, **Tiago Carvalio**, **Tomas Calmeiro** (încă sunt impresionat de întâlnirea cu legenda vie a Body-Surfului, **Mark Cunningham**), **Emanuel Carlos alături Filipa Fernandes**, m-au adoptat ca “afilhado na Praxe” - nași academici, tradiție universitară portugheză.

Acelora dintre dumneavoastră, cei care citiți acest document cu scopul de a urmări, a îmbunătăți și a sprijini această lucrare.

Bunilor, părinților (în special tatălui meu) **Aurelian** și **Doina**, surioarei **Andreea**, jumătății mele **Elena** și familiei ei, care mă motivează, mă ocrotesc și pentru sacrificiul lor zilnic pentru a mă face „mare”.

Și, mai presus de toate, fără ajutorul Lui Dumnezeu nimic nu ar fi fost posibil. Tuturor, cu recunoștință, le mulțumesc!

“În domeniul observațiilor, șansa îi favorizează pe aceia cu mintea pregătită” – Luis Pasteur

*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute***CUPRINS**

	Pag. Rez.	Pag. Teză
Introducere. Tematică și obiective	1	5
Simboluri și abrevieri		11
Listă figuri		14
Listă tabele		23
Cap.1. Stadiul actual privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate	4	24
1.1. Filme subțiri pe bază de ZnO	4	24
1.1.1. Aspecte morfologice, structurale și proprietăți.....	4	25
1.1.2. Metode de sinteză din soluție.....		26
1.1.3. Aplicații		34
1.2. Materiale de tip ZnAl-hidroxi dublu lamelari (ZnAl-HDL)	6	36
1.2.1. Aspecte morfologice, structurale și proprietăți.....	6	37
1.2.2. Metode de sinteză din soluție.....		38
1.2.3. Aplicații		41
1.3. Materiale pe bază de CuI	7	44
1.3.1. Aspecte morfologice, structurale și proprietăți.....	7	44
1.3.2. Metode de sinteză din soluție.....	7	45
1.3.3. Aplicații		51
Cap.2. Metodologia cercetării	8	53
2.1. Obținerea din soluție a materialelor nanostructurate	8	53
2.1.1. Sinteza de nanoparticule de ZnO.....	8	53
2.1.2. Depunerea de filme transparente de ZnO.....	8	54
2.1.3. Creșterea de nanostructuri 2D pe bază de ZnAl-HDL.....	9	55
2.1.4. Obținerea de filme transparente de CuI.....	9	56
2.2. Caracterizare morfologică și structurală	9	57
2.2.1. Caracterizare morfologică și măsurarea grosimii filmelor.....	9	57
2.2.2. Caracterizare structurală.....	10	58
2.3. Caracterizare termică	10	59
2.4. Caracterizare funcțională	11	59
2.4.1. Caracterizarea suprafeței. Măsurarea unghiului de contact....	11	59
2.4.2. Măsurarea proprietăților optice.....	11	61
2.4.3. Măsurarea proprietăților electrice.....	11	62
2.4.4. Măsurarea proprietăților fotocatalitice.....	11	63
2.5. Dispozitive funcționale. Măsurarea caracteristicilor de tranzistor TFT	12	64
Cap.3. Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule	13	65
3.1. Nanoparticule de ZnO obținute din soluție	13	65

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

3.1.1. Dimensiune de particulă și morfologie	13	65
3.1.2. Structură chimică și structură cristalină.....	14	70
3.2. Filme transparente de ZnO depuse din dispersii de nanoparticule.....	15	75
3.2.1. Morfologie și structură.....	15	75
3.2.2. Proprietăți optice.....	17	80
3.2.3. Proprietăți electrice.....	19	83
3.3. Concluzii parțiale.....		87
Cap.4. Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL.....	22	89
4.1. Morfologie și compoziție chimică.....	22	89
4.2. Structură cristalină și moleculară.....	25	95
4.2.1. Influența substratului.....	25	95
4.2.2. Influența concentrației soluției precursorare.....	26	102
4.3. Stabilitate termică.....		106
4.4. Proprietăți optice.....	28	107
4.5. Proprietăți electrice.....	29	110
4.6. Proprietăți fotocatalitice.....	32	121
4.7. Concluzii parțiale.....		123
Cap.5. Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de Cul.....	34	125
5.1. Umectabilitatea substraturilor.....		125
5.2. Grosimea filmelor.....		126
5.3. Comportarea termică a precursorului.....		127
5.4. Morfologia filmelor de Cul obținute din soluție	34	128
5.5. Morfologia filmelor de Cul obținute prin iodurare	36	133
5.6. Structura cristalină a filmelor de Cul.....	37	135
5.7. Proprietăți optice ale filmelor Cul	38	137
5.8. Proprietățile electrice ale filmelor Cul obținute din soluție.....	38	138
5.9. Dispozitive TFT cu canal film Cul obținut din soluție.....	41	159
5.10. Monocristale Cul obținute din soluție suprasaturată.....	42	162
5.11. Concluzii parțiale.....		164
Cap.6. Concluzii generale, contribuții proprii și direcții de cercetare viitoare.....	44	166
6.1. Concluzii generale.....	44	166
6.2. Contribuții personale.....	47	170
6.3. Direcții de cercetare viitoare.....	48	171
Lista lucrărilor publicate și prezentate la manifestări științifice.....	49	171
Bibliografie selectivă.....	50	172

Cuvinte cheie:

ZnO; Cul; ZnAl-HDL

Materiale Nanostructurate

Filme subțiri transparente

Nanotehnologii chimice din soluție

Electronică transparentă și flexibilă

Tranzistori pe bază de filme subțiri, Activitate fotocatalitică

*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute***INTRODUCERE**

Materialele semiconductoare nanostructurate, utilizate pentru electronică au atras o deosebită atenție datorită proprietăților unice, legate de morfologie și proprietățile opto-electrice.

Cercetarea pentru prezenta teză de doctorat abordează trei tipuri de materiale semiconductoare nanostructurate: oxid de Zn (ZnO), iodură de Cu (CuI) și hidroxizi dublu lamelari de Zn și Al (ZnAl-HDL). Acestea au o chimie a defectelor foarte bogată, fiind unele dintre cele mai promițătoare materiale datorită raportului mare suprafață/volum și permit controlarea proprietăților fizice și chimice.

În cazul materialelor semiconductoare, comportarea funcțională este direct corelată cu structura și morfologia acestora. Pentru implementarea materialelor semiconductoare ca părți componente în realizarea dispozitivelor electronice și optoelectronice este esențială investigarea influenței metodei și a parametrilor de obținere asupra defectelor structurale conținute în material, care determină direct proprietățile optice și electrice ale acestuia.

Cercetările experimentale prezentate în această lucrare au fost inițiate și realizate în cadrul colaborării dintre *Centrul de Nanostructuri și Materiale Multifuncționale (Laboratorul de Nanotehnologii Chimice)* de la Facultatea de Inginerie din Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați și *centrele de cercetare CENIMAT/I3N (Center of Materials Investigation - Institute of Nanostructures, Nanomodelling and Nanofabrication)* și CEMOP (Center of Excellence in Microelectronics Optoelectronic and Processes) de la Facultatea de Științe și Tehnologii, Universitatea NOVA din Lisabona (FCT-UNL).

Teza de doctorat este realizată în cotutelă cu Departamentul de Știința Materialelor de la Facultatea de Științe și Tehnologie, Universitatea NOVA din Lisabona (DCM-FCT-UNL), Profesor Elvira Fortunato. O parte dintre analizele SEM-EDX și măsurătorile electrice pentru materialele de tip ZnAl-HDL au fost efectuate în cadrul Centrului de Cercetare Științifică Sisteme de Energii Regenerabile și Reciclare de la Universitatea Transilvania din Brașov (UTB) precum și în Laboratorul de Simulare, Modelare și Proiectare asistată de calculator din cadrul Institutului Național de Cercetare Dezvoltare pentru Microtehnologie - IMT București.

Cercetările prezentate au fost posibile și datorită sprijinului financiar oferit de Ministerului Fondurilor Europene prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, Contract nr. POSDRU/159/1.5/S/132397, Programului Erasmus+ (mobilitate externă la Cenimat/FCT/UNL 2016) și Proiectul PN-II-PT-PCCA Contract Nr. 27/2014 - NANOZON.

Obiectivul general al studiilor întreprinse în această teză a fost obținerea la temperaturi scăzute, utilizând instalații și echipamente cât mai simple, accesibile și cu costuri scăzute, a unor materiale nanostructurate semiconductoare funcționale cu morfologii și proprietăți electrice și optice adecvate implementării în dispozitive pentru electronică transparentă și/sau flexibilă, senzori și alte aplicații cerute de piață. S-a urmărit, de asemenea, utilizarea unor metode de sinteză “verzi”.

Teza intitulată *“Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute”* se adresează unor necesități ale pieții privind obținerea la temperaturi scăzute (sub 200°C) a unor materiale nanostructurate pentru aplicații în electronică și optoelectronică transparentă și flexibilă. Pentru obținerea acestor materiale au fost aplicate metode chimice din soluție atât pentru sinteza de nanoparticule (precipitare, sol-gel, hidrotermală asistată de

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

microunde) cât și pentru depunerea de filme subțiri și straturi (centrifugare, creștere din baie chimică-CBD, hidrotermală și hidrotermală asistată de microunde).

Obiectivele specifice au constat în:

- 1 – Optimizarea condițiilor de sinteză a nanoparticulelor de ZnO în vederea utilizării lor sub formă de dispersii și a condițiilor de depunere la temperaturi scăzute (sub 200°C) a filmelor subțiri semiconductoare de ZnO utilizând aceste dispersii;
- 3 – Optimizarea condițiilor de sinteză a filmelor de hidroxizi dublu lamelari de tip ZnAl-HDL;
- 2 – Optimizarea condițiilor de depunere a filmelor subțiri de CuI;
- 4 – Identificarea de aplicații pentru materialele sintetizate.

Teza de doctorat este structurată în șase capitole, astfel:

Capitolul 1., intitulat *“Stadiul actual privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate”*, prezintă aspecte generale și o sinteză a celor mai recente rezultate publicate în literatura de specialitate privind structura și proprietățile celor trei tipuri de materiale semiconductoare (ZnO, Zn-Al HDL și CuI) nanostructurate obținute din soluție precum și aplicațiile acestor nanostructuri ca părți componente ale unor dispozitive (opto) electronice și senzori (TFT, rezistori, celule solare, LED-uri, senzori de UV/ozon, fotocatalizatori, etc).

Capitolul 2., intitulat *“Metodologia cercetării”* prezintă informații experimentale privind obținerea materialelor nanostructurate studiate: nanoparticule și filme de ZnO, nanostructuri 2D pe bază de ZnAl-HDL și filme transparente pe bază de CuI. Sunt menționate metodele și parametrii experimentali de caracterizare generală și funcțională ale materialelor nanostructurate obținute.

Capitolul 3., intitulat *“Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule”* prezintă rezultatele experimentale cu privire la obținerea filmelor subțiri din dispersii de nanoparticule ZnO precipitate din soluții alcoolice de acetat de zinc la presiune atmosferică sau în condiții hidrotermale și asistată de microunde. Au fost investigate distribuția după dimensiune a nanoparticulelor, microstructura, cristalinitatea și structura chimică a acestora. Nanoparticulele ZnO obținute au fost utilizate pentru obținerea de filme subțiri pe substraturi de sticlă și au fost caracterizate din punct de vedere al morfologiei, structurii, proprietăților electrice și optice. S-a urmărit optimizarea condițiilor de obținere a acestor filme la temperaturi sub 200°C, pentru a putea fi aplicate în electronica flexibilă și transparentă.

Capitolul 4., intitulat *“Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL”* prezintă morfologia, structura chimică și proprietățile optice, electrice și fotocatalitice ale filmelor de ZnAl-HDL obținute prin creșteri din baie chimică pe substraturi de tip carton (cardboard) tratat superficial. S-a studiat influența substratului, concentrației soluțiilor de precursori, duratei și temperaturii de creștere asupra modurilor de nanostructurare (1D și 2D) și proprietățile filmelor obținute. Se prezintă un studiu detaliat al proprietăților electrice cu evidențierea unor posibile aplicații în care unele dintre filmele obținute pot fi folosite. **Aceste rezultate fac parte dintr-un studiu confidențial mai amplu cu un partener industrial.**

Capitolul 5., intitulat *“Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI”* prezintă rezultatele experimentale cu privire la obținerea filmelor subțiri semiconductoare pe bază de CuI, utilizând metoda depunerii directe centrifugale a filmului din soluție de iodură de cupru, precum și metoda iodurării filmelor subțiri de cupru metalic pe substrat de sticlă. Scopul cercetării experimentale a constat în studierea morfologiei, structurii, proprietăților optice și electrice ale filmelor subțiri de CuI în funcție de condițiile de sinteză adoptate și implementarea lor în structuri de tip TFT.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Capitolul 6., prezintă "Concluzii generale și contribuții proprii". Lucrarea se încheie cu evidențierea principalelor concluzii și contribuții personale rezultate în urma studiilor realizate în cadrul acestei lucrări.

Lucrarea se încheie cu lista lucrărilor publicate și prezentate la manifestări științifice, precum și o enumerare a referințelor bibliografice utilizate.

Noutatea și originalitatea tezei constă în:

- ❖ *Obținerea de nanoparticule de tip puncte cuantice (0D) de ZnO (2-7 nm) prin metoda coprecipitării în vederea preparării dispersiei alcoolice de nanoparticule ce au fost utilizate la depunerea de filme subțiri.*
- ❖ *Obținerea de filme subțiri compacte și fără fisuri, cu grosimi cuprinse între 120 și 880 nm la temperaturi scăzute (sub 200°C) din dispersii alcoolice de nanoparticule de ZnO. Filmele au prezentat un mecanism de conducție electrică de tip ohmic, cea mai scăzută rezistivitate de $27 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ a fost obținută (pentru filmul cu grosime de 880 nm), după tratament termic în atmosferă reducătoare.*
- ❖ *Prepararea de materiale de tip ZnAl-HDL nanostructurate 2D crescute direct pe substraturi de tip carton tratate superficial.*
- ❖ *Investigarea efectului parametrilor de sinteză (concentrația soluției, durata de creștere, temperatura și tipul substratului) asupra proprietăților optice și electrice (spectre optice, E_g , caracteristica I-U, mecanisme de conducție, rezistență) ale filmelor nanostructurate ZnAl-HDL. Nu au fost găsite date similare în literatura de specialitate pentru acest tip de filme.*
- ❖ *Evidențierea a două tipuri de comportament electric (din caracteristicile I-U) ale filmelor nanostructurate ZnAl-HDL obținute: comportament constant (curent practic nul) în jurul originii cu potențiale aplicații electrice pentru detecție (I) și comportament cu creșterea liniară a curentului în ambele domenii de polarizare (pozitivă și negativă) având aplicații potențiale în senzori și dispozitive electronice (II).*
- ❖ *Evidențierea, în cazul filmului ZnAl-HDL constituit din cele mai groase plăci interconectate (grosimea aproximativ 700 nm), a fenomenului numit "rezistență derivată negativă" cu o valoare a "rezistenței electrice derivate" de 0,28 Ω , ce deschide posibilități pentru utilizare în aplicații noi cum ar fi dispozitive de tip diode tunel (diode Gunn) și/sau tranzistor cu joncțiune.*
- ❖ *Evidențierea mecanismelor de conducție electrice (ohmic sau SCCL) în cazul probelor ZnAl-HDL studiate, în domeniul polarizării de la -5V la + 5V.*
- ❖ *Evidențierea de proprietăți fotocatalitice cu eficiență de 74% (la fotodegradarea albastrului de metilen) la filme nanostructurate ZnAl-HDL obținute în condiții hidrotermale.*
- ❖ *Obținerea de filme subțiri semiconductoare CuI și Investigarea efectului diferiților parametri de procesare și post-procesare (tratament termic) asupra caracteristicilor electrice ale filmelor subțiri semiconductoare CuI depuse din soluție.*
- ❖ *Evidențierea comportamentului electric (caracteristica I-U) în cazul filmelor depuse din soluție de CuI, efectul geometriei electrozilor și a distanței dintre electrozi asupra caracteristicii I-U.*
- ❖ *Proiectarea, construcția și caracterizarea funcțională a structurilor de tip TFT, având canal activ filme de CuI. Date similare nu au fost raportate până acum în literatură.*
- ❖ *Evidențierea în cazul structurilor de tip TFT cu canal film CuI cu 15 straturi depuse din soluție a unui comportament asemănător tranzistorilor FET cu canal tip -p, având aplicații potențiale în dispozitive transparente de comutare care folosesc curenți foarte mici (afișoare).*

CAPITOLUL 1

STADIUL ACTUAL PRIVIND OBȚINEREA DIN SOLUȚIE ȘI APLICAȚIILE UNOR MATERIALE SEMICONDUCTOARE NANOSTRUCTURATE

În acest capitol sunt prezentate aspecte generale și informații actualizate din literatura de specialitate privind obținerea din soluție, caracteristicile morfologice, structurale, optice și electrice, precum și aplicațiile existente și potențiale a celor trei grupe de materiale semiconductoare nanostructurate studiate în această lucrare: filme subțiri de ZnO, hidroxizi dublu lamelari de tip ZnAl-HDL și filme de CuI.

Aceste materiale fac parte din categoria semiconductorilor cu bandă interzisă directă largă ($E_g \geq 2,5$ eV la temperaturi în jur de 300 K), reprezentând în prezent materiale cheie pentru o gamă diversă de aplicații avansate.

Se prezintă informații privind utilizarea acestor nanostructuri ca părți componente ale unor dispozitive cu aplicații în electronica transparentă (TFT, rezistori), optoelectronică (LED-uri), energii regenerabile (celule fotovoltaice), senzori (senzori de UV) sau fotocataliză.

1.1. Filme subțiri pe bază de ZnO

Oxidul de zinc (ZnO) reprezintă unul dintre materialele neferoase cele mai abundente în natură, și cu aplicații foarte diverse în multe domenii, așa cum reiese din numărul mare de publicații apărute în ultimii ani [1.1-1.11]. ZnO este un material semiconductor de tip n , care a fost studiat îndeaproape datorită proprietăților sale unice precum bandă interzisă largă (3,37 eV) cu tranziție directă și valoare mare a energiei excitonilor (60 meV) la temperatura camerei [1.1]. Aceste proprietăți permit ZnO să se comporte ca un semiconductor eficient în construcția multor tipuri de dispozitive funcționale, precum tranzistori transparenți pe bază de filme subțiri (TFT) [1.2;1.3], diode emițătoare de lumină (LED-uri) [1.4], senzori de gaze și UV [1.5-1.7], biosenzori [1.8;1.9], dispozitive piezoelectrice [1.10;1.11] sau dispozitive ultrasonice, dispozitive SAW și senzori, filtre [1.2;1.3], dar și materiale antimicrobiene [1.4;1.5;1.6;1.7].

În ultimii ani, a crescut continuu interesul pentru fabricarea de filme subțiri pe bază de ZnO care au permis apariția și dezvoltarea de noi aplicații precum tranzistorii pe bază de filme subțiri din materiale semiconductoare oxidice obținute din soluție la temperaturi scăzute pe diferite tipuri de substraturi, inclusiv transparente și flexibile, pentru introducerea pe piață a noilor generații de dispozitive electronice și gadgeturi cu costuri de fabricație cât mai scăzute [1.8].

1.1.1. Aspecte morfologice, structurale și proprietăți

ZnO cristalizează în două forme structurale: hexagonală (tip wurtzit) și cubică (tip blendă). În condiții atmosferice normale, structura hexagonală de tip wurtzit (Fig. 1.1a) este stabilă, în timp ce structura de tip blendă (Fig. 1.1b) poate fi stabilizată doar prin creșterea ZnO pe substraturi cu structură cubică [1.9].

Pentru structura hexagonală de tip wurtzit, ionii de Zn^{2+} sunt coordonați tetraedric, fiecare ion Zn^{2+} fiind înconjurat de patru ioni de O^{2-} (Fig. 1.1a). Pentru structura cubică (Fig. 1.1b), coordonarea este de tip octaedric, fiecare ion de Zn^{2+} fiind înconjurat de șase ioni de O^{2-} . ZnO stoichiometric are o rezistivitate mare, prezența ionilor de zinc în exces influențând structura acestuia, și implicit conductivitatea electrică și piezoelectricitatea [1.9].

Stadiul actual privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate

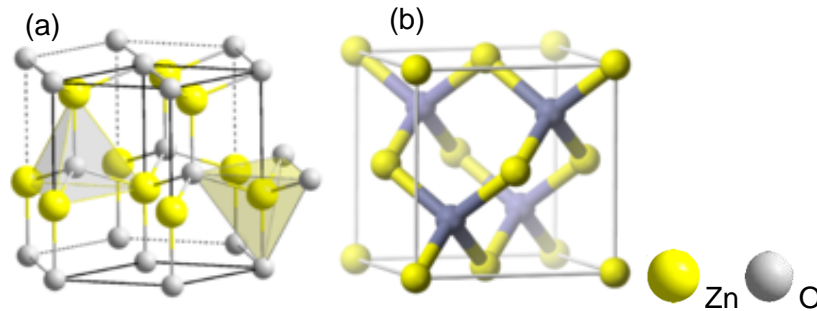


Fig. 1.1. Structurile celulei elementare ale rețelei cristaline de ZnO tip wurzită (a) și blendă (b) [1.9]

De cele mai multe ori, ZnO intrinsec (nedopat) prezintă o structură de wurzit în care constantele rețelei au valorile 3,24 Å (a) și 5,19 Å (c), iar energia benzii interzise variază între 3,2-3,4 eV cu posibilitate de modificare prin dopare [1.10].

O caracteristică importantă a structurii cristaline a ZnO este prezența suprafețelor polare. În cazul structurii de tip wurzită, suprafața polară este perpendiculară pe axa-c. Fețele cristalului se comportă diferit în ceea ce privește energiile lor de suprafață, vitezele de creștere și caracteristicile de corodare și abraziune. Această structură explică și manifestarea proprietăților piezoelectrice ale ZnO, constând în apariția unei tensiuni electrice la aplicarea unei forțe de compresie mecanică în direcția axei-c [1.9].

În cazul creșterii filmelor de ZnO s-a observat o tendință puternică de creștere după direcția axei-c, perpendicular pe suprafața substratului, chiar și în cazul substraturilor amorse [1.11]. Gradul de orientare este influențat de parametrii experimentali de creștere: temperatura substratului, compoziția și presiunea gazului din incinta de lucru, tipul substratului și starea suprafeței, etc. Aceștia au o influență decisivă asupra structurii filmului, care la rândul ei determină proprietățile optice, semiconductoare sau dielectrice ale acestuia [1.11].

ZnO este un material semiconductor cu absorbție intrinsecă la tranziții electronice directe ($E_g=3,35$ eV) între benzile de conducție și de valență (Fig. 1.2) [1.12].

Proprietățile electrice ale ZnO variază odată cu variația concentrației și mobilității purtătorilor de sarcină (electroni și/sau goluri de electroni), care se modifică în funcție de compoziția și structura

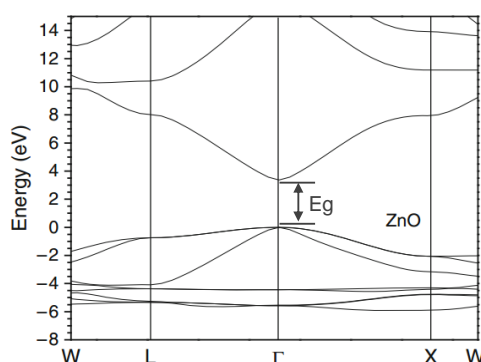


Fig. 1.2. Structura benzilor electronice ale ZnO [1.12]

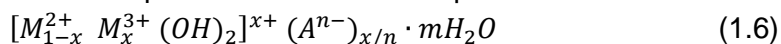
materialului. În general, pentru ZnO concentrația și mobilitatea Hall (μ) a purtătorilor de sarcină variază în jurul valorii de 10^{16} cm^{-3} și respectiv $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (la 300 K). Aceste valori, împreună cu valoarea energiei de recombinare a excitonilor (60 mV) și raza mică a excitațiilor Bohr (1,8 nm, 300 K), fac ca ZnO să fie atractiv pentru aplicații în dispozitive optoelectronice [1.11].

Nanostructurile de ZnO pot adopta cu ușurință numeroase morfologii diferite: nanoroduri, nanotuburi, nanoflori, nanotetrapoduri, nanopamblici sau nanoace, prin modificarea metodelor și condițiilor de sinteză (Cap. 1.2) [1.4,1.12-1.16].

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

1.2. Materiale de tip ZnAl-hidroxi dublu lamelari (ZnAl-HDL)

Hidroxiții dubli lamelari (HDL) reprezintă o clasă de compuși anionici, denumiți general hidrotalcit [1.13] sau argile anionice [1.14], această ultimă denumire indicând o complementaritate cu mai multe argile cationice uzuale care conțin specii cationice dispuse interlamelar [1.15]. Termenul HDL este utilizat pentru a desemna, compuși de tip hidroxiți lamelari sintetici sau naturali, cu două sau mai multe tipuri de cationi metalici în principalele straturi și specii anionice între straturi [1.15]. Cu formula generală pentru un compus HDL este:



unde M^{2+} și M^{3+} sunt metale divalente (Zn, Mg) și respectiv trivalente (Al), iar A^{n-} este anion.

Nanostructurile de tip hidroxid dublu lamelar (HDL) pot fi sintetizate cu diferite compoziții, conținând diferite combinații de cationi M^{2+}/M^{3+} și diferiți anioni în stratul interlamelar, în principal OH^- , H_2O și CO_3^{2-} [1.15].

1.2.1. Aspecte morfologice, structurale și proprietăți

Structura de bază a unui HDL derivă de la *brucit* cu coordinare octaedrică a cationului, $M(OH)_6$ (Fig. 1.16), în care o fracție de cationi divalenți dintr-un strat este substituită cu cationii trivalenți, diferența de sarcină electrică fiind compensată de către anionii dispuși între straturile hidroxidice [1.16]. Ionii M^{2+} și M^{3+} cu raze ionice apropiate de cea a ionului de Mg^{2+} , îl înlocuiesc pe acesta din urmă în interstițiile octaedrice ale straturilor de brucit, rezultând structuri de tip HDL [1.17].

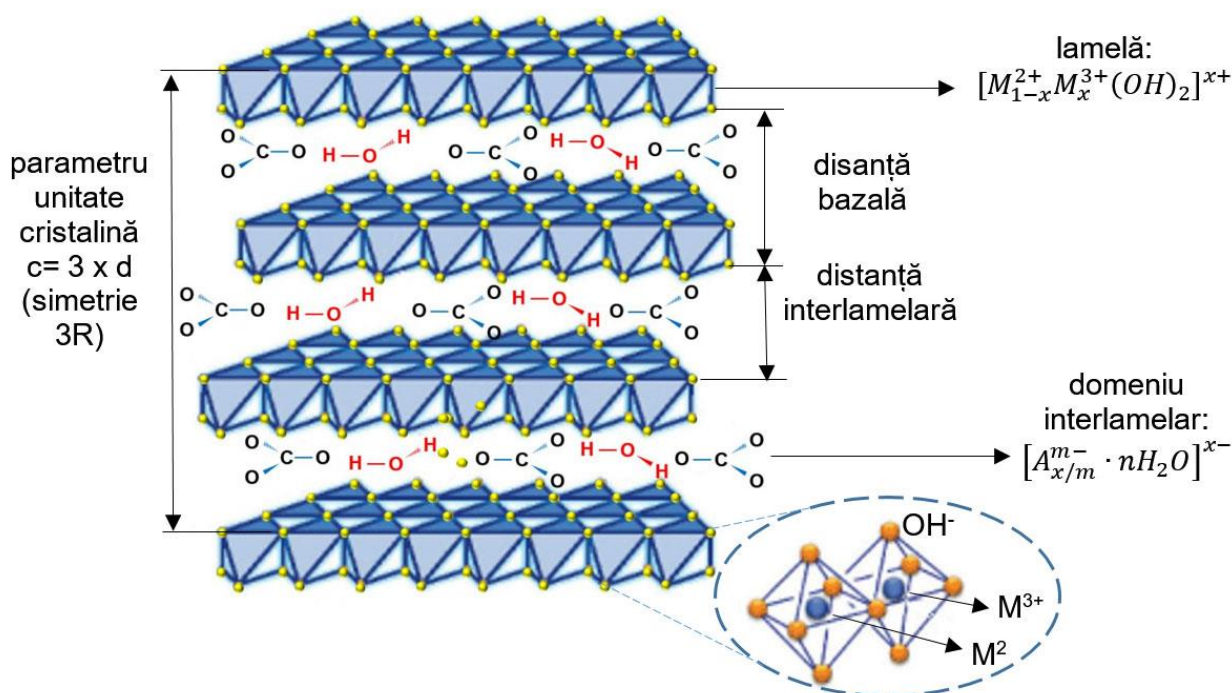


Fig. 1.16. Structura ideală a unui compus HDL cu diverși anioni (inclusiv carbonat) dispuși între lamele de tip brucit [1.18]

Obținerea și studiul unor noi materiale funcționale din categoria acestor compuși reprezintă astfel un domeniu nou de cercetare, aflat în prezent în plină expansiune [1.15].

Stadiul actual privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate

1.3. Materiale pe bază de CuI

Iodura de cupru (CuI) este un semiconductor de tip-*p* cu valoarea benzii interzise de 3,1 eV [1.19]. Recent Grundmann și colaboratorii au readus în atenția cercetătorilor aceste materiale pe bază de CuI, demonstrând proprietăți de semiconductor de tip-*p* în noi aplicații (ex. celule solare) [1.20]. Numărul de publicații în domeniile de fizică și știința materialelor referitor la filmele de CuI din baza de date Thomson Reuters Web of Science, indică o tendință de creștere exponențială.

1.3.1. Aspecte morfologice, structurale și proprietăți

CuI este un solid insolubil în apă, care în funcție de temperatură poate exista în trei faze cristaline: α , β , γ (Fig. 1.26) [1.21]. Până la 350°C la presiune atmosferică, CuI există în faza γ cu structură cubică și comportament de semiconductor de tip-*p*, având o valoare a benzii interzise de 3,1 eV. Între 350-392°C există în fază β cu structură de tip hexagonal și se comportă ca un conductor ionic, iar la temperaturi mai mari de 392°C adoptă faza α cu structură cubică și punctul de topire la 606°C [1.21].

Faza γ -CuI (structură cubică/blendă) are comportament de semiconductor de tip-*p*, iar faza β -CuI (structură hexagonală/wurtzită) este conductor ionic. Semiconductivitatea de tip-*p* a fazei γ -CuI este datorată defectelor native, reprezentate de vacanțele de Cu cu comportament de acceptor, iar conducția ionică a fazei β -CuI se datorează mobilității ionilor de cupru la temperaturi ridicate [1.20].

1.3.2. Metode de sinteză din soluție

Filme subțiri de CuI

Pentru fabricarea filmelor subțiri de CuI pot fi utilizate diverse metode. Primul studiu condus în 1907 de către Bädeker și colaboratorii [1.23] descrie obținerea unui film subțire de CuI prin reacția chimică cu vapori din iod. Filmele de CuI metalic s-au transformat complet în filme transparente de iodură de cupru, cu o grosime de 100 nm. În 1909, a fost realizată iodurarea cu soluții organice pe bază de iod [1.24]. Filmele obținute au demonstrat rezistivitate redusă cuprinsă între $4,56 \cdot 10^{-2}$ și $1,06 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$, respectiv conductivitate de $9,4 \cdot 10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Această abordare a folosit vapori de iod la o temperatură de 120°C [1.23].

Sinteza de monocristale CuI

Începând din anul 2012, studiile sunt din ce în ce mai numeroase raportându-se obținerea de particule cu forme tetraedrice regulate cu dimensiuni de 1,1-1,2 μm [1.25]. Gu et al. [1.26] au realizat în 2010 un experiment cu scopul de a obține monocristalele din CuI cu dimensiuni de până la 7,5x5x3 mm^3 , prin evaporare lentă utilizând acetonitril. Acest studiu a fost perfecționat în anul 2013 de către Gao și cercetătorii [1.27].

Fig. 1.29. Cristale de CuI preparate prin metoda fluxului (a), metoda pe bază de gel (b), metoda de decomplexare a gelului (c), cristal de CuI crescut prin metoda hidrotermală tăiat și polișat (d) [1.20]

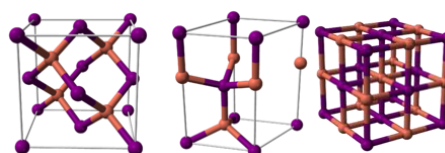
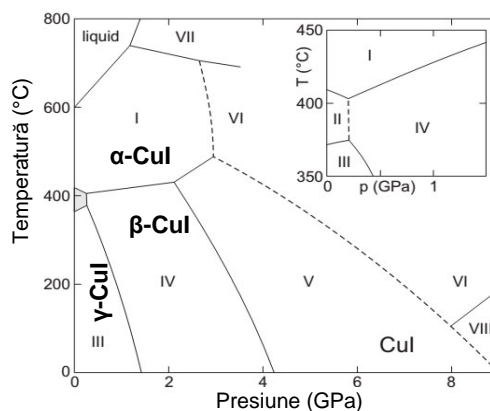
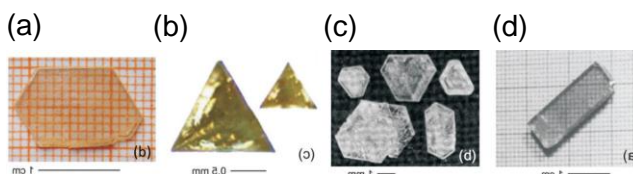


Fig. 1.26. Diagrama de faze (a) [1.20] și structurile cristaline ale CuI: γ -CuI (b), β -CuI (c) și α -CuI (d) [1.22]

CAPITOLUL 2 METODOLOGIA CERCETĂRII

În acest capitol sunt prezentate detaliile experimentale privind obținerea prin diverse metode din soluție a materialelor nanostructurate studiate în teză: nanoparticule și filme de ZnO, nanostructuri 2D pe bază de ZnAl-HDL și filme pe bază de CuI. Sunt prezentate de asemenea echipamentele și tehnicile utilizate pentru caracterizarea morfologică, structurală, termică, opto-electrică și funcțională a nanomaterialelor obținute, precum și a unor dispozitive care conțin aceste nanomateriale.

2.1. Obținerea din soluție a materialelor nanostructurate

2.1.1. Sinteza de nanoparticule de ZnO

Pentru obținerea nanoparticulelor de ZnO s-au folosit două metode: metoda sol-gel și metoda solvotermală asistată de microunde. Formarea nanoparticulelor de ZnO are loc în două etape, generarea moleculelor de Zn(OH)₂ urmată de eliminarea apei prin autocondensare, conform următoarelor ecuații chimice:



Sinteza nanoparticulelor de ZnO prin metoda solvotermală asistată de microunde s-a realizat într-un vas Pyrex de 35 mL și cuptorul cu microunde Discovery SP, CEM, folosind soluții de Zn(COOH₃)₂·2H₂O (0,16M) și KOH (0,11M), puterea de 50-200 W, temperatură maximă de 60-200°C și durate cuprinse între 30-180 minute.

2.1.2. Depunerea de filme transparente de ZnO

Pentru obținerea de filme transparente de ZnO (Fig. 2.1) a fost utilizată tehnica spin-coating (depunere prin centrifugare), utilizând dispersii de nanoparticulele de ZnO obținute prin metodele prezentate mai sus.

Depunerea s-a realizat pe substraturi transparente de sticlă SodaLima, utilizând dispozitivul Spin-Coater (WS-650SZ-8NPP AS/Laurell, Fig. 2.2). Grosimea filmelor a fost controlată prin variația numărului de straturi depuse și a vitezei de depunere (500 sau 1000 rpm).

Filmele depuse au fost stabilizate prin tratament termic la temperatura de 120°C sau 180°C.

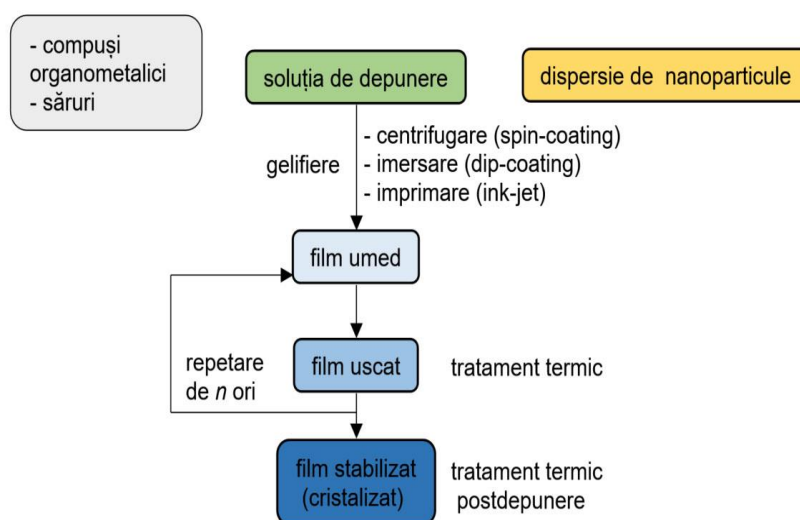


Fig. 2.1 Reprezentarea schematică a etapelor de obținere din soluție a filmelor subțiri

Metodologia cercetării

2.1.3. Creșterea de nanostructuri 2D pe bază de ZnAl-HDL

Obținerea nanostructurilor 2D de ZnAl-HDL s-a realizat prin **metoda de creștere din baia chimică** (metoda **CBD**) la presiune atmosferică cu dispozitive simple (Fig. 2.2), precum și prin metoda hidrotermală utilizând o autoclavă PARR. Prin aceste metode are loc creșterea directă a nanomaterialului 2D pe substratul imersat în soluție, printr-o reacție de precipitare controlată de pH [1.58].

Materialele ZnAl-HDL au fost sintetizate pe substraturi de tip carton ("cardboard") tratate superficial, având dimensiuni de 2,5x2,5 cm² (notate S1-S5). Această cercetare constituie o parte a unui studiu confidențial mai amplu cu un partener industrial.

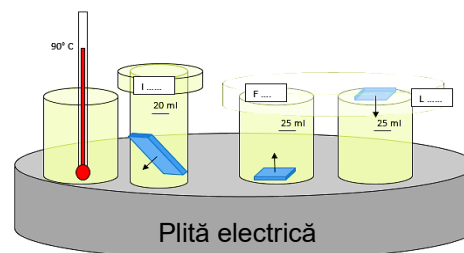


Fig. 2.2 Modul de poziționare a substratelor în baia de creștere

A fost investigat și efectul poziției substratului în vasul de reacție (Fig. 2.2).

2.1.4. Obținerea de filme transparente de CuI

Pentru obținerea de filme de CuI au fost utilizate două metode:

1. **Metoda iodurării** constă în expunerea la vapori de iod a unui film subțire de cupru, conform reacției:



2. **Metoda depunerii directe prin centrifugare** a unei soluții de CuI (0,006M) dizolvată în acetonitril. Depunerea s-a făcut pe diferite substraturi (sticlă, siliciu, PET, PEN). Pentru obținerea filmelor subțiri a fost utilizată metoda descrisă de Amalina și colaboratorii [1.74], cu depunerea directă prin centrifugare (3000 rpm) a soluției de CuI (0,006M) în acetonitril pe substraturi de sticlă și Si/SiO₂ utilizând un dispozitiv de spin-coater tip WS-650SZ-8NPP AS, Laurell. După depunerea fiecărui strat, filmele au fost tratate termic.



Fig. 2.3 Probe ZnAl-HDL crescute prin metoda CBD

2.2. Caracterizarea morfologică și structurală

2.2.1. Caracterizare morfologică și măsurarea grosimii filmelor

Analiza morfologiei materialelor nanostructurate s-a efectuat prin metodele de microscopie electronică de baleaj (SEM) asociată cu tehnica de dispersie a radiațiilor X după energie (EDS), microscopie de forță atomică (AFM) și măsurarea distribuției dimensiunilor nanoparticulelor prin dispersia dinamică a luminii (DLS).

Microscopia electronică de baleaj (SEM) s-a efectuat cu ajutorul microscopului de înaltă rezoluție CrossBeam Workstation (SEM-FIB, Zeiss Auriga) echipat cu un spectrometru Oxford pentru analiză elementală prin spectroscop de **raze X** (EDXS) (CENIMAT/I3M/FCT/UNL).

Pentru pregătirea (decuparea) probelor în vederea efectuării analizelor SEM în secțiune a filmelor de ZnO depuse din dispersii de nanoparticule s-a folosit un echipament multifuncțional de microscopie electronică cu scanare CrossBeam Workstation SEM-FIB (Zeiss Auriga Oxford).

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Pentru analiza morfologică a unei părți dintre materialele nanostructurate 2D de tip ZnAl-HDL s-a folosit echipamentul Hitachi, model S-3400 N de tip 121 II, din dotarea Centrului de Cercetare Științifică Sisteme de Energii Regenerabile și Reciclare de la Universitatea Transilvania din Brașov (UTB).

Grosimea filmelor depuse a fost măsurată cu ajutorul instrumentului SEM-FIB (CrossBeam Workstation, Zeiss Auriga) (CENIMAT/I3M/FCT/UNL, UTB) și prin metoda profilometrică utilizând un echipament Ambios XP-200 (CENIMAT/I3M/FCT/UNL).

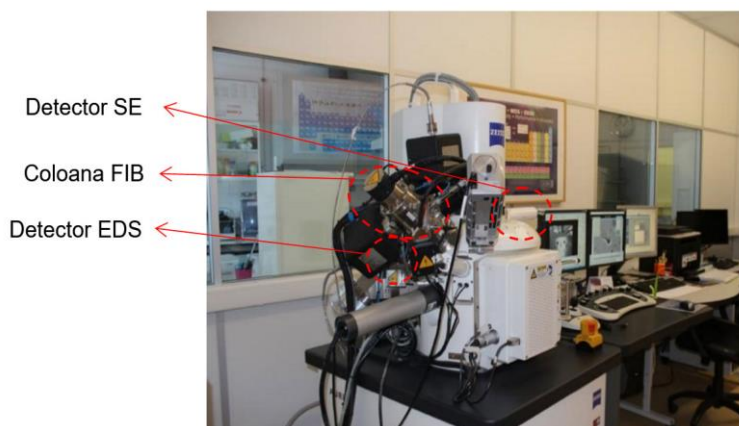


Fig. 2.4 Echipament de microscopie electronică cu scanare multifuncțional CrossBeam Workstation SEM-FIB (Zeiss Auriga Oxford) (CENIMAT)

2.2.2. Caracterizare structurală

Analiza structurală, structura cristalină și structura moleculară a fost efectuată prin metoda difracției de raze X (XRD) și respectiv, prin spectroscopia de absorbție în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR), cuplată cu metode termogravimetrice (DSC, TGA).

Din date de difracție X s-au calculat: *distanța interplanară*, *dimensiunea medie de cristalit*.

Din prelucrarea datelor de difracție de raze X s-au identificat fazele cristaline prezente în materialele sintetizate, informații referitoare la orientarea preferențială și texturarea acestora.

Structura moleculară a materialelor sintetizate a fost investigată prin spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR), în regiunea spectrală $500-4500\text{ cm}^{-1}$, utilizând un spectrofotometru FT-IR Nicolet 6700 de la Corporația Thermo Electron cu o rezoluție de 4 cm^{-1} , în modul de reflecție totală atenuată (A.T.R.).

2.3. Caracterizare termică

Analiza termogravimetrică (TGA), constând în înregistrarea curbelor de variație a masei probei în funcție de temperatură ($m=f(T)$), s-a efectuat la viteza standard de încălzire a probelor ($\beta=dT/dt=ct$) de 5 sau 10 K/min. Curbele de termogravimetrie au fost măsurate folosind aparatul de analiză termogravimetrică Thermal Analysis Q 5000 IR cu autosampler din cadrul Laboratorului de Nanotehnologii Chimice al CNMF- Facultatea de Inginerie (UDJG). Analiza s-a făcut în azot de puritate 5.0 (atmosfera inertă) și în aer de puritate 5.0. Analiza de Calorimetrie diferențială dinamică (DSC) s-a realizat cu echipamentul Thermal Analysis Q20 din cadrul Laboratorului de Nanotehnologii Chimice al CNMF -Facultatea de Inginerie (UDJG). Măsurătorile de analiză simultană TGA-DSC a probelor au fost efectuate în atmosferă de azot cu ajutorul instrumentului de analiză termică TGA-DSC-STA 449 F3 Jupiter, Netzsch-Geratebau GmbH, Selb din cadrul CENIMAT/I3M/FCT/UNL. Masa probelor supuse analizei a fost de aproximativ 5,4 mg iar viteză de încălzire de 10K/min. S-a utilizat creuzet de Pt-Rh.

2.4. Caracterizarea funcțională

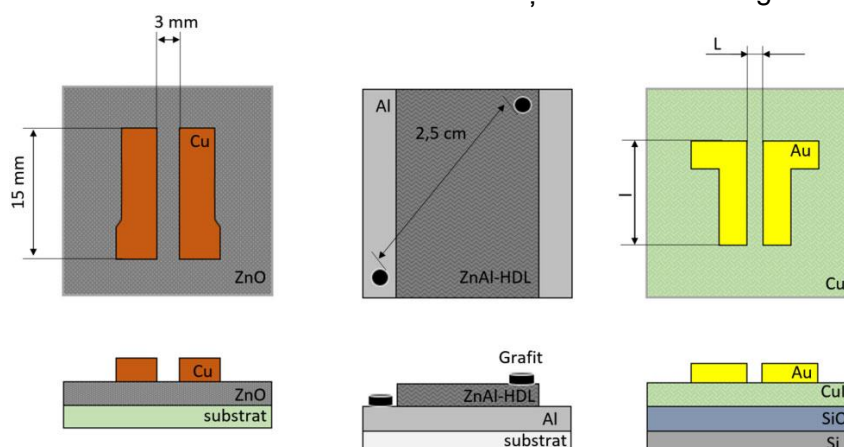
2.4.1. Caracterizarea suprafeței. Unghiul de contact dintre substraturi și soluțiile precursoroare a fost măsurat utilizând goniometrul tip Dataphysics OCA/OCA 15 plus data Physics, Germania din cadrul CENIMAT/I3M/FCT/UNL folosind ca referință picătură cu volum controlat.

2.4.2. Măsurarea proprietăților optice. Spectrele de transmitanță și reflectanță ale probelor au fost măsurate în intervalul de lungime de undă 200-1100 nm cu spectrofotometrul PerkinElmer Lambda 950 UV/VIS/NIR (CENIMAT/I3N, FCT-UNL) și cu spectrofotometrul PerkinElmer cu dublu fascicul tip Lambda 35 UV-VIS (CNMF/Laboratorul de Analize Proprietăți Optice și electrice/UDJG) la temperatura camerei și incidență normală și analizate cu ajutorul softul UV WinLab. Din spectrele de absorbție optică ale filmelor analizate s-a calculat energia benzii interzise (E_g).

2.4.3. Măsurarea proprietăților electrice. Caracterizarea electrică a filmelor subțiri de ZnO și Cu s-a realizat cu echipamentul Keithley 4200 SCS cu microprobe EP6/ Suss MicroTec utilizând contacte de Cu (lungimea 19 mm, lățimea 26 mm), din cadrul Laboratorului de Simulare, Modelare și Proiectare asistată de calculator din cadrul Institutului Național de Cercetare Dezvoltare pentru Microtehnologie- IMT București.

În cazul unei părți dintre filmele nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL, proprietățile electrice au fost măsurate cu echipamentul potențostat multicanal (PAR instruments, model HM 8143) cu analizor de frecvență, din dotarea Centrului de Cercetare Științifică Sisteme de Energii Regenerabile și Reciclare de la Universitatea "Transilvania" din Brașov. Au fost înregistrate caracteristicile curent-tensiune (caracteristici I-U) între contacte de grafit plasate la distanță de 2,5 cm.

Fig. 2.8. Reprezentare schematică a geometriei și dimensiunilor contactelor electrice în cazul probelor studiate



Măsurătorile I-U au fost efectuate la temperatura camerei și rezultatele obținute au fost utilizate pentru calculul rezistenței electrice. Măsurătorile au fost efectuate în configurațiile prezentate în Figura 2.8. Din reprezentarea grafică $\log I=f(\log U)$ a fost calculată panta dreptei (m) pentru a determina mecanismul de conducție.

2.4.4. Măsurarea proprietăților fotocatalitice. Activitatea fotocatalitică a materialelor ZnAl-HDL nanostructurate 2D imersate în soluția de *albastru de metilen* (MB-CI 52015, Scharlau, $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) și supuse iradierii cu lampa UV a fost evaluată la diferite intervale de timp prin măsurarea fotodegradării, utilizând spectrofotometru PerkinElmer lambda 950 UV/VIS/NIR (CENIMAT/I3N, FCT-UNL). Experimentările au fost efectuate conform protocolului ISO 10678:2010 (Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue) [2.1].

*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute***2.5. Dispozitive funcționale. Măsurarea caracteristicilor de tranzistor TFT**

Pentru efectuarea măsurărilor electrice, pe suprafața filmelor au fost depuși electrozi din aur (grosime 60 nm) prin metoda de depunere fizică din fază de vapori (PVD) (CENIMAT/FCT/UNL, Fig. 2.10) cu următorii parametri experimentali: presiunea $2,2\text{--}2,7 \times 10^{-5}$ mbar, intensitatea curentului 0,06–0,07 mA și temperatura de 25–35°C. Au fost depuse perechi de electrozi cu diferite geometrii (Fig. 2.8, Tabel 2.1).

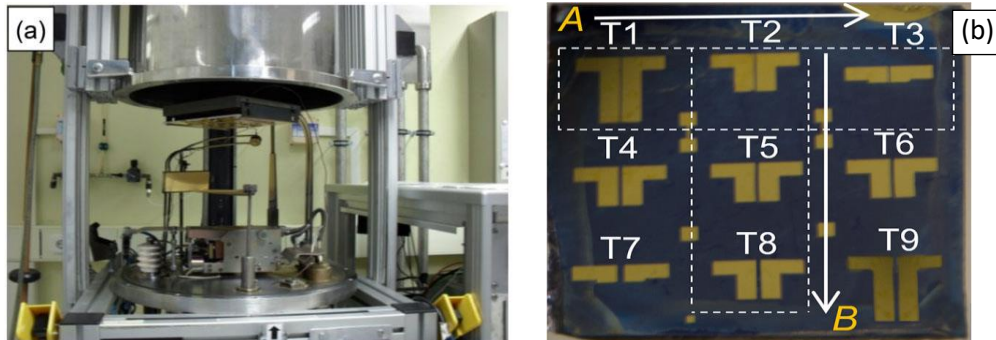


Fig. 2.9. Instalația de depunere prin evaporare în vid (a) și geometria electrozilor depuși (b) (CENIMAT I3N)

Măsurarea proprietăților electrice ale filmelor CuI în configurație TFT coplanară construcție răsturnată, a fost efectuată în aer, la temperatura camerei și la întuneric folosind echipamentul Microprobe Station Cascade MicrotechM150 conectat la un analizor de parametri semiconductori (Agilent 4155C) controlat de software-ul Metrics ICS (CENIMAT/FCT/UNL) (Fig. 2.10).

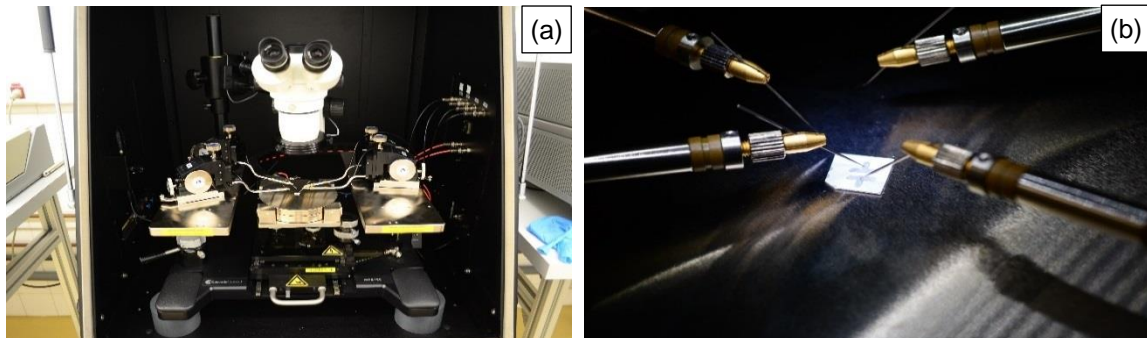


Fig. 2.10. Echipament de caracterizare electrică, în întuneric, a filmelor subțiri *Agilent 4155C & Cascade MicrotechM150* (a) și detaliu cu contacte cu manipulatori micromecanici (b) (CENIMAT I3N)

CAPITOLUL 3

CONTRIBUȚII LA OBTINEREA FILMELOR SUBȚIRI DE ZnO DIN DISPERSII DE NANOPARTICULE

În acest capitol sunt prezentate rezultatele experimentale ale studiului privind obținerea filmelor subțiri din dispersii de nanoparticule de ZnO precipitate din soluții alcoolice de acetat de zinc dihidratat și hidroxid de potasiu prin metoda coprecipitării. S-a studiat distribuția după dimensiuni a nanoparticulelor, microstructura, cristalinitatea și structura chimică a acestora.

Filmele subțiri depuse pe substraturi de sticlă au fost caracterizate în funcție de condițiile de depunere și efectul tratamentului termic post-depunere asupra morfologiei, structurii, proprietăților electrice și optice. Obiectivul principal a constat în optimizarea condițiilor de obținere la temperaturi sub 200°C a filmelor subțiri cu aplicabilitate în electronica transparentă și flexibilă, utilizând nanoparticule de ZnO precipitate din soluție.

3.1. Nanoparticule de ZnO obținute din soluție

3.1.1. Dimensiune de particulă și morfologie

Nanoparticulele de ZnO au fost sintetizate prin metoda coprecipitării. Pentru sinteza nanoparticulelor prin coprecipitare s-a aplicat metoda propusă de Costenaro și colaboratorii [3.1], cu mici modificări în ceea ce privește adaosul de precursori. Variația condițiilor de preparare a fost optimizată cu scopul de a obține nanoparticule cu suprafață specifică mare, având dimensiuni în jur de 10 nm [1.24].

Prin metoda DLS, s-a pus în evidență distribuția după dimensiuni a nanoparticulelor într-un domeniu foarte îngust, între 3,5 - 8 nm (cu o valoare medie de 5,7 nm) pentru nanoparticulele rezultate în soluția mamă și într-un domeniu mai larg de 7,5 - 20 nm (cu o dimensiune medie de 12 nm) pentru nanoparticulele redispersate în etanol (Fig.3.1).

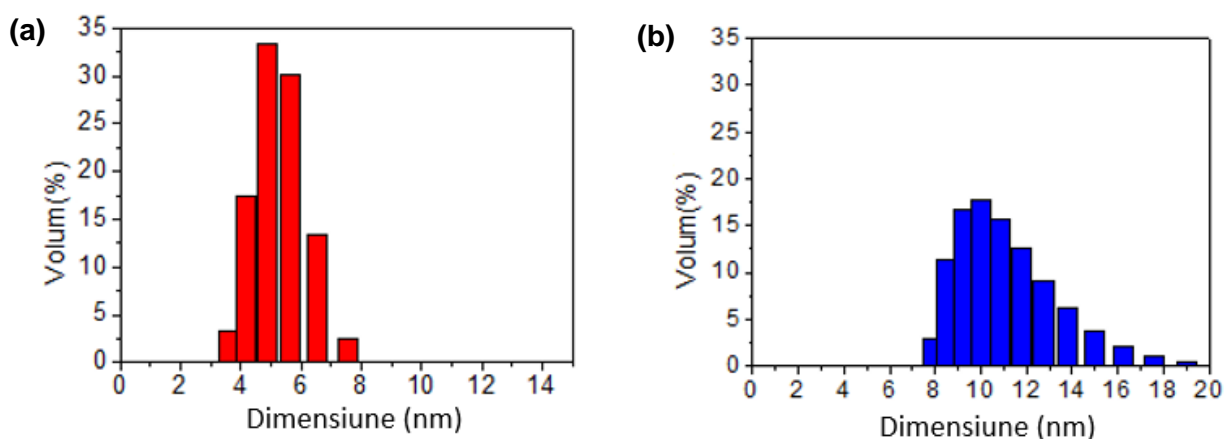
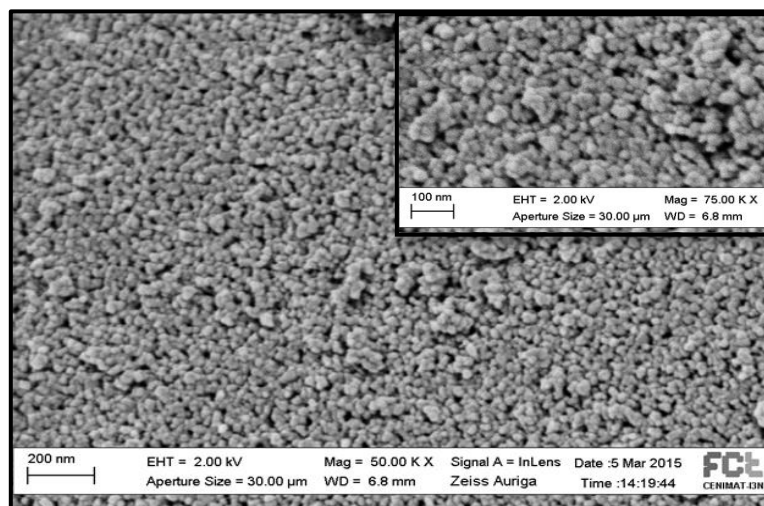


Fig. 3.1. Histograma nanoparticulelor ZnO obținute prin metoda coprecipitării, din măsurători DLS: după separare și spălare (a) și după redispersare în etanol (b) [1.24]

Din imaginea SEM (Fig. 3.2) se observă o structură foarte compactă formată din nanoparticule secundare de formă aproximativ sferică (10-15 nm) și agregate (de până la 50-70nm) formate prin aglomerarea nanoparticulelor primare existente în dispersia etanolică, în urma evaporării solventului (etanol) la depunerea pe un substrat solid.

Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule

Fig. 3.2. Imagine SEM a nanoparticulelor de ZnO preparate prin metoda coprecipitării



3.1.2. Structură chimică și structură cristalină

Structura cristalină a nanoparticulelor de ZnO obținute prin metoda co-precipitare este prezentată în difractograma de raze X (Fig. 3.7). Aceasta confirmă obținerea unor nanoparticule cu structură cristalină monofazică de tip wurtzită, aparținând grupului spațial 186:P63mc cu principalele picuri de difracție la unghiuri 2θ de $31,9^\circ$; $34,3^\circ$ și $36,2^\circ$ atribuite planurilor de difracție (100), (002) și respectiv (101). Este structura tipică pentru pulberea policristalină de ZnO.

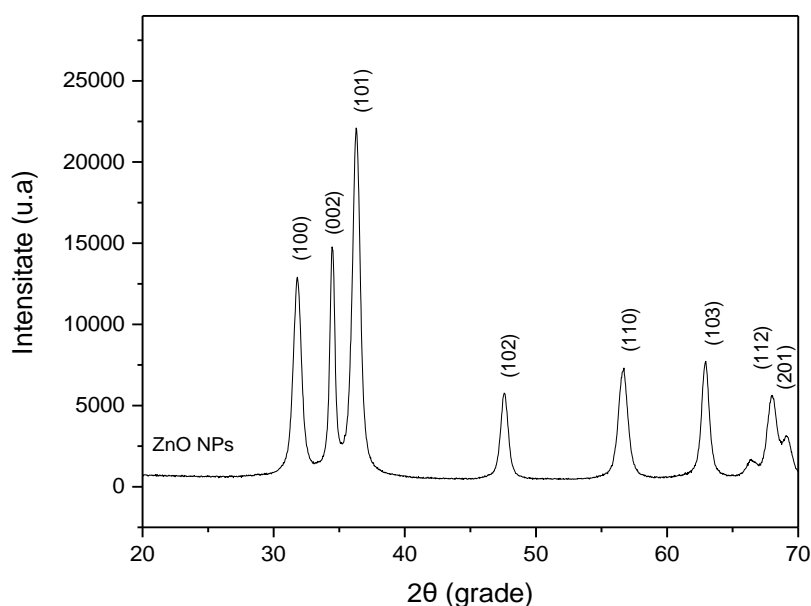


Fig. 3.7. Difractograma de raze X a nanoparticulelor de ZnO sintetizate prin metoda coprecipitării (A0) [1.24]

Dimensiunea medie de cristalit a nanoparticulelor din proba A0 calculată din date XRD cu ecuația (II) este de 11 nm, de aproximativ de trei ori mai mică decât dimensiunea medie de NP determinată din măsurători DLS, fapt ce indică caracterul policristalin al nanoparticulelor.

*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute***3.2. Filme transparente de ZnO depuse din dispersii de nanoparticule****3.2.1. Morfologie și structură**

Utilizând nanoparticule obținute prin metoda coprecipitării, nanoparticulele de ZnO sintetizate au fost redispersate în metanol 1% wt. Filmele subțiri de ZnO au fost obținute prin metoda de depunere spin-coating pe substraturi de sticlă cu câte un strat (notate F1, F2, F3, F4), respectiv trei straturi (F5, F6, F7, F8) (Fig. 3.11).

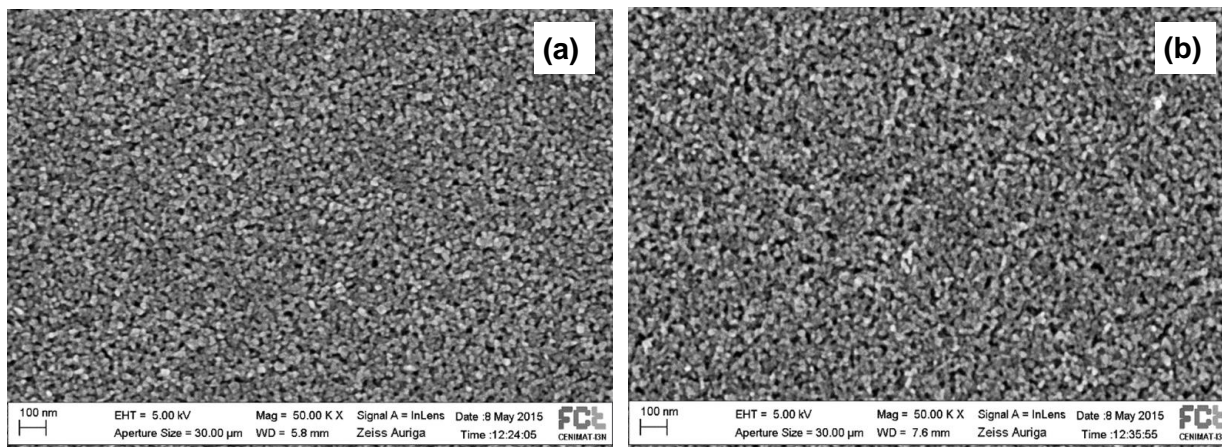


Fig. 3.11. Imagini SEM ale filmelor de ZnO, obținute prin metoda centrifugării, pentru proba *F7* (a) și *F8* (b) [1.24]

Condițiile de depunere ale filmelor au variat conform datelor prezentate în Tabelul 3.3.

Tabelul 3.3. Parametrii de sinteză, respectiv caracteristicile determinate ale filmelor

Table content is missing from the page.

Morfologia și grosimea filmelor a fost studiată prin secționarea filmelor cu ajutorul tehnicii SEM-FIB (Fig. 3.12). Grosimea filmelor crește odată cu numărul de straturi și descrește atunci când filmele sunt tratate termic la temperatura de 180°C (Fig. 3.12). Se disting grăunți columnari relativ compacți și omogeni după mărime și formă, indiferent de condițiile de depunere.

Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule

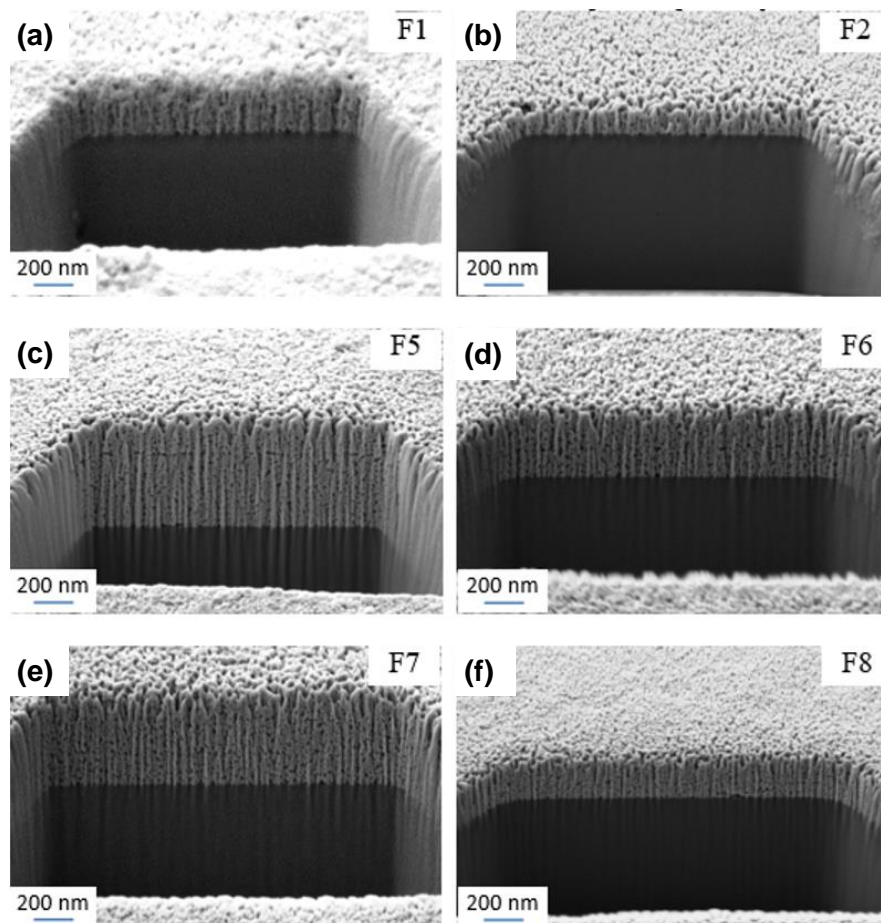


Fig. 3.12. Imagini SEM-FIB în secțiune ale filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule. Mai relevante pentru dimensiunea și diametrele grăunților sunt imaginile obținute prin AFM, ce arată grăunți cu diametre între 20 și 60 nm (Fig. 3.13). [1.24]

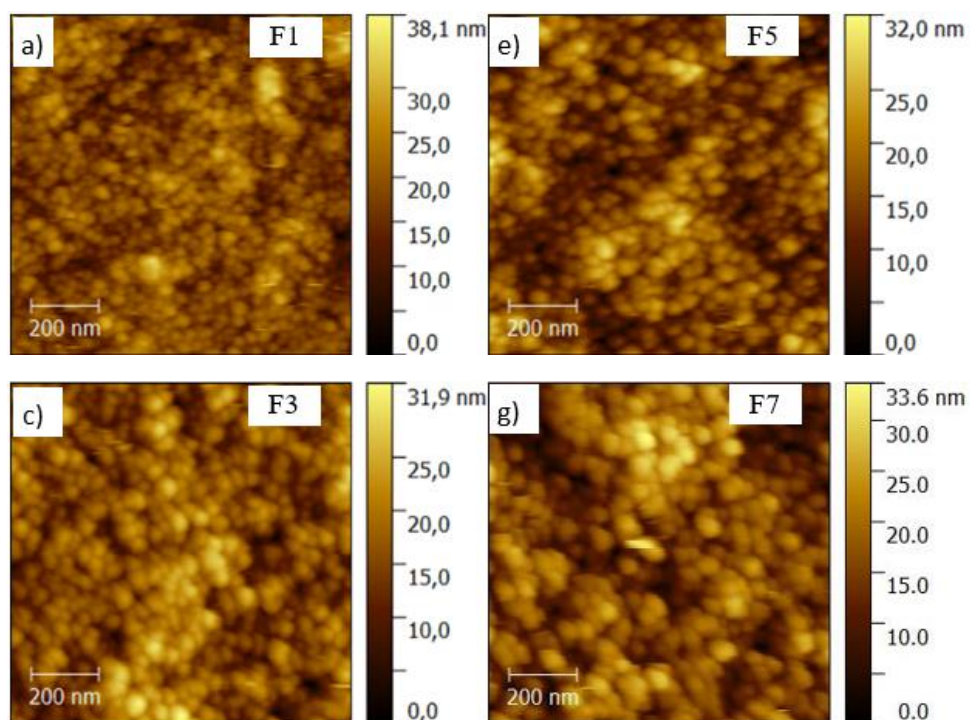


Fig. 3.13. Imagini AFM ale filmelor transparente de ZnO depuse din dispersii de nanoparticule [1.24]

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Se poate observa porozitatea acestora, care este mai ridicată la filmele cu un singur strat față de cele cu trei straturi depuse.

Rugozitatea probelor *rms* determinată din imaginile AFM variază între 3,3 și 5,33 nm în funcție de viteza de depunere, numărul de straturi și temperatura de tratament.

Difractograma XRD a filmelor ZnO obținute confirmă faza policristalină de wurtzit (Fig.3.14), distingându-se 3 pic-uri localizate la unghiul de difracție 2θ de $31,7^\circ$; $36,2^\circ$ și $56,6^\circ$, acestea corespunzând planurilor cristalografice (100), (110) și (101).

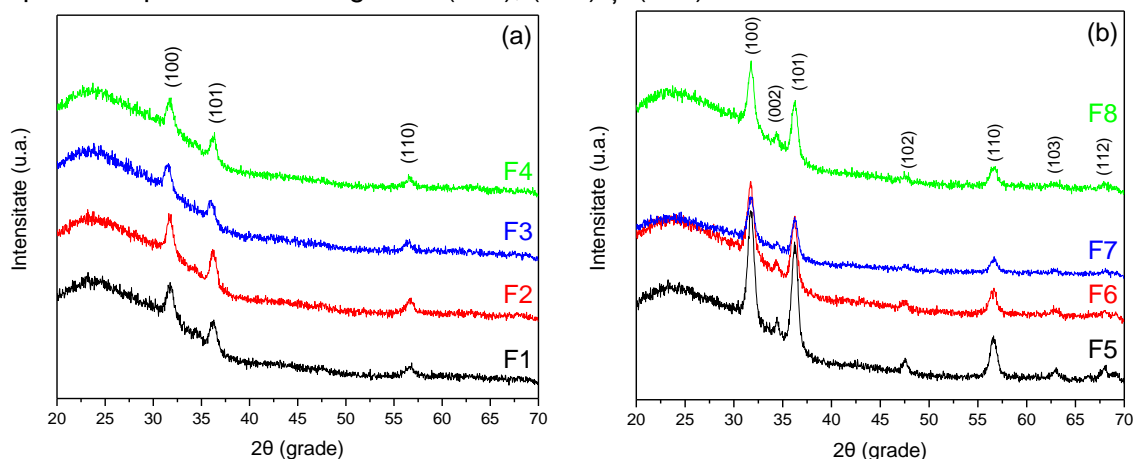


Fig. 3.14. Difractograma XRD a filmelor subțiri de ZnO cu un strat (a) și cu trei straturi (b)

Din date de raze X (Fig. 3.14) s-a calculat dimensiunea cristalelor aferentă planurilor de difracție ale filmelor. S-au obținut valori cuprinse între 10-13 nm pentru planele (100) și (110), și 70-120 nm pentru planul (101), indicând o creștere anizotropică a cristalelor.

Filmele obținute cu trei straturi prezintă o cristalinitate mai bună față de probele obținute cu un singur strat. Valoarea parametrului rețelei cristaline (*a*) rămâne constantă la 3,26 Å pentru toate probele obținute cu trei straturi (F5-F8) cât și pentru cele cu un strat, tratate termic la 180°C (F2, F4) [3.5].

Parametrul (*c*) are valori care conduc la raport *c/a* constant, aproximativ 1,6. Dimensiunea de cristalit calculată după planul (100) prezintă cele mai mari valori pentru probele obținute cu trei straturi tratate termic la temperatura mică (120°C) (F5 și F7).

3.2.2. Proprietăți optice

Proprietățile optice de transmitanță și reflectanță în domeniul UV-Vis-NIR (200-1100 nm) ale filmelor subțiri investigate (Fig. 3.16) evidențiază faptul că toate filmele de ZnO depuse din dispersii de nanoparticule prezintă proprietăți foarte bune de transmisie în domeniul spectrului vizibil, cu valori între 85 și 94%, și valori scăzute ale reflectanței între 5 și 10%, creșterea transmitanței având loc odată cu scăderea grosimii filmelor [1.24].

Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule

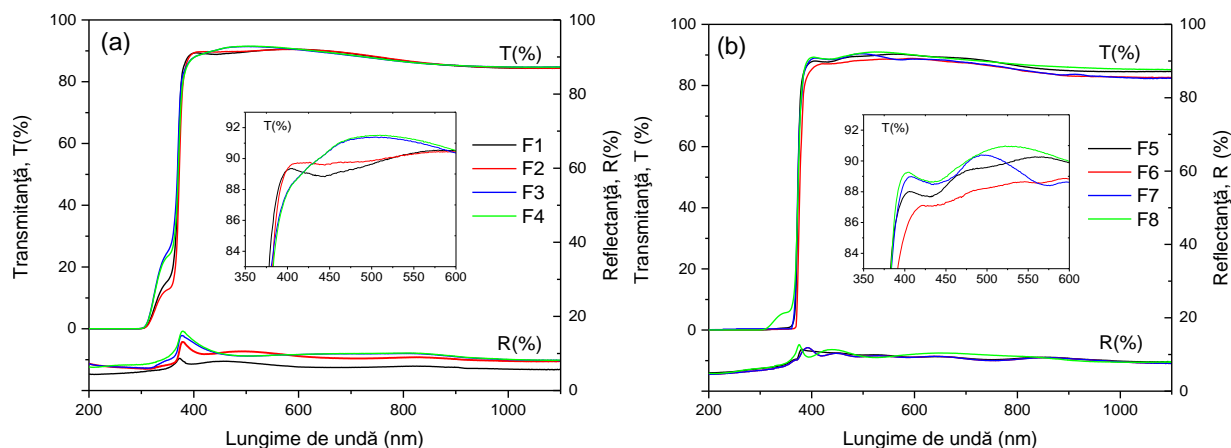


Fig. 3.16. Spectrele de transitanță și reflectanță ale probelor cu un strat (a) și trei straturi (b)

Valorile energiei benzii interzise (E_g) au rezultat din variația coeficientului de absorbție α versus energia fotonilor $h\nu$ (Fig. 3.17). Valorile obținute pentru energia benzii interzise sunt cuprinse între 3,22 și 3,32 eV. O grosime mai mare a filmelor obținute a condus la obținerea valorilor mai mari ale E_g . [1.24]

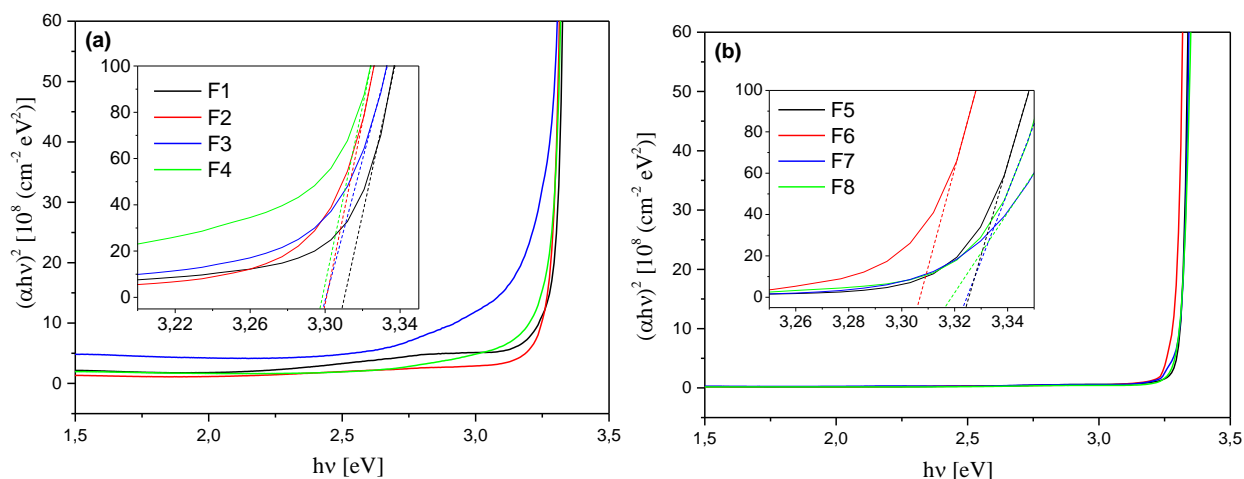


Fig. 3.17. Variația coeficientului de absorbție (α) în funcție de energia fotonilor ($h\nu$) pentru filmele cu un strat (a) și cu trei straturi (b) [1.24]

Filmele depuse cu trei straturi prezintă valori crescute cu aproximativ 0,035 eV față de filmele obținute cu un singur strat, care la rândul lor, au valori apropiate de valorile intrinseci ale ZnO.

Tratamentul termic la 180°C a coborât valorile E_g cu aproximativ 0,050 și respectiv 0,040 eV.

Indicele de refracție al filmelor arată o dispersie normală în spectrul vizibil. Descreșterea indicelui de refracție se atribuie descreșterii grosimii filmelor.

Efectul vitezei de depunere și a temperaturii de tratament post-depunere asupra indicelui de refracție (n) este mai puternic în cazul filmelor subțiri constituite dintr-un singur strat (F1 – F4) decât în cel al filmelor groase cu trei straturi (F5 – F8), a căror indici de refracție variază considerabil mai puțin cu lungimea de undă. Valorile n variază între 2,3 - 1,4 și 1,95 - 1,55 pentru filmele cu un strat (120-288 nm), (520-880 nm) și respectiv cu trei straturi. Acest comportament al filmelor groase este datorat gradului mai ridicat de compactare a acestora.

*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute***3.2.3. Proprietăți electrice**

Variația conductivității electrice concomitent cu reprezentarea 3D a topografiei suprafeței filmelor a fost măsurată prin metoda C-AFM 2D (Fig. 3.19), pentru filmele de ZnO obținute prin depunerea a trei straturi.

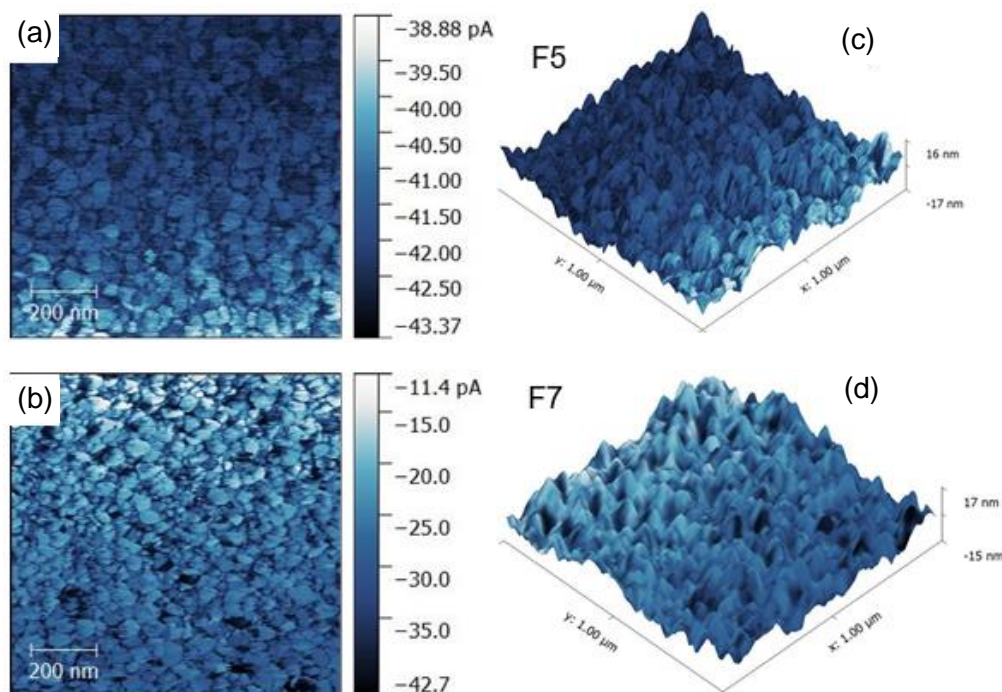


Fig. 3.19. Imagini C-AFM ale filmelor de ZnO cu trei straturi. În stânga: reprezentare 2D a valorilor conductivității filmelor subțiri (a, b). În dreapta: reprezentare 3D a suprafeței filmelor (c, d) [3.5]

Măsurătorile C-AFM prezintă spațial variația intensității curentului electric pentru filmele subțiri de ZnO nedopate, se pot observa puncte negre între grăunți, indicând prezența unor pori. Diferiți gradienti de curent se pot observa funcție de nuanțele de culoare. Cel mai mare gradient de intensitate a curentului, de la -11 la 122 pA, a fost înregistrat pentru proba F8.

Influența temperaturii tratamentului efectuat după depunerea filmelor asupra grosimii, rugozității și valorii maxime a curentului măsurat prin metoda C-AFM (Fig 3.19) sunt prezentate în Fig. 3.20. Creșterea temperaturii de tratament termic de la 120°C la 180°C a produs schimbări importante asupra parametrilor menționați, în cazul tuturor filmelor studiate.

În ceea ce privește grosimea filmelor, se poate observa o scădere prin compactare cu aproximativ 20% pentru probele cu un strat (proba F4) și trei straturi (proba F8) depuse la 1000 rpm.

Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule

O comprimare mai accentuată de 27% (proba F2), respectiv 37 % (proba F6) pentru filmele cu un strat și trei straturi obținute la o viteză de 500 rpm.

Creșterea temperaturii de tratament a indus un comportament diferit asupra rugozității probelor în funcție de numărul de straturi depuse. Filmele cu un strat prezintă o descreștere a valorii de rugozitate de 12% și 20% pentru 1000, respectiv 500 rpm, pe când probele obținute cu trei straturi, valorile rugozității au crescut cu aproximativ 9,1 și 8,4 % pentru viteze de depunere de 1000, respectiv 500 rpm.

Odată cu creșterea temperaturii de la 120°C la 180°C cresc valorile conductivității electrice pentru toate probele, în special pentru probele cu trei straturi depuse la 500 rpm. Se observă o creștere a răspunsului pentru curent odată cu creșterea grosimii probelor, cea mai bună conductivitate fiind înregistrată de proba F8.

Caracteristica I-U pentru filmele obținute din dispersii de nanoparticule de ZnO după tratament termic în mediu reducător, au fost măsurate la temperatura camerei. Analiza curent-tensiune a fost făcută aplicând două contacte de cupru, contactele fiind depuse la o distanță de 3 mm unul de altul (Fig. 2.8).

Filmele cu grosime mai mică de 700 nm au prezentat valori mari ale rezistivității electrice cu modificări ne semnificative în urma tratamentului în atmosferă reducătoare. Filmele cu grosimi între 730 și 880 nm (probele F5 și respectiv F7) prezintă o dependență liniară a curbei I-U (Fig. 3.21). Se observă că în cazul probei F5, intensitatea curentului electric măsurat variază monoton liniar cu tensiunea aplicată, pe tot domeniul studiat între -5 și +5 V (Fig. 3.21a), în timp ce în cazul probei F7 există anumite fluctuații.

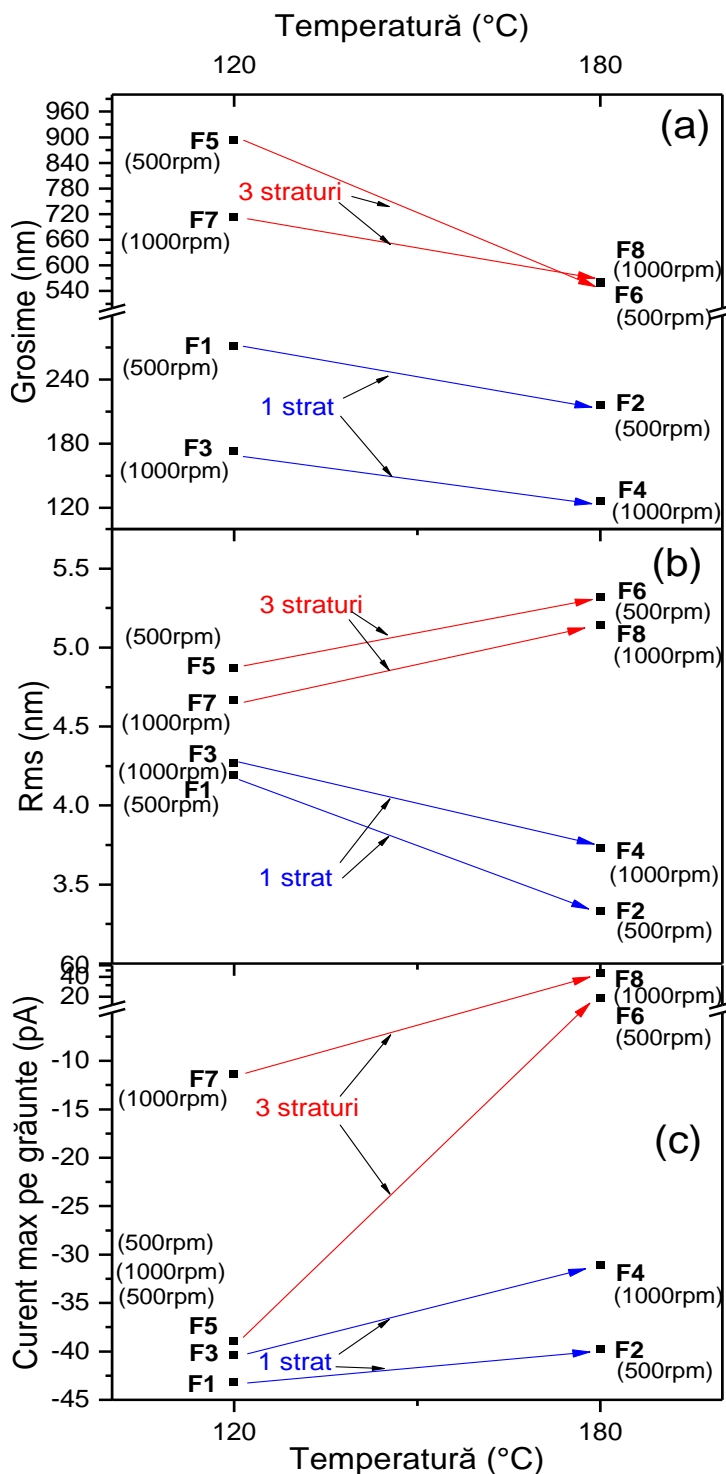


Fig. 3.20. Variația grosimii (a), rugozității (b) și valorii maxime a conductivității (c) filmelor cu temperatura de tratament termic [3.5]

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

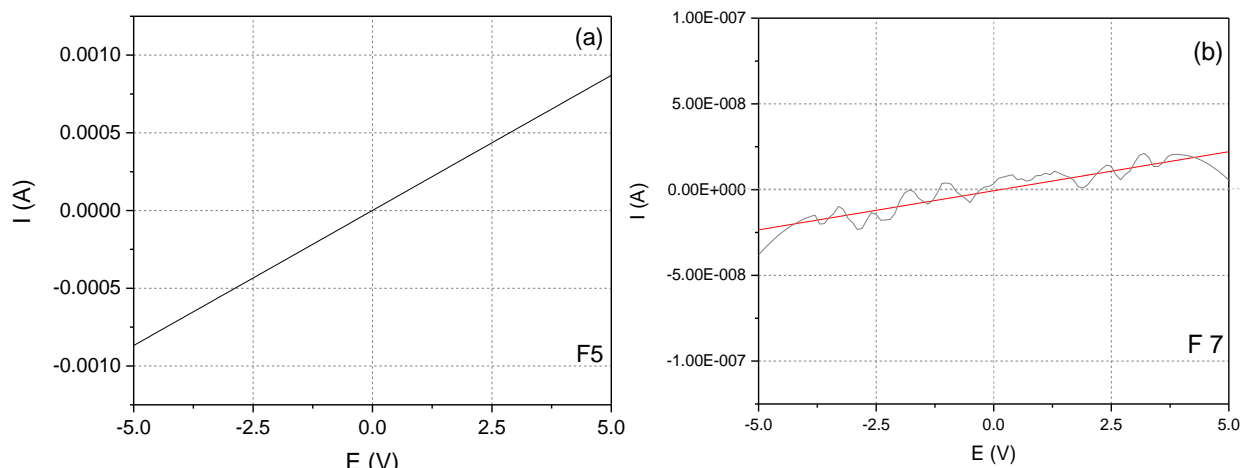


Fig. 3.21. Caracteristicile I-U ale filmelor de ZnO, F5 (a) și F7 (b)

În cazul probei F7 cu grosime de 730 nm, pentru a putea calcula panta curbei de variație I-U a fost aplicat un filtru de netezire (Figura 3.21b). Se poate observa o simetrie între cadranele graficelor (Fig. 3.21) în raport cu polaritatea tensiunii aplicate între contactul de tip Ohmic format de electrodul de Cu și filmul de nanoparticule de ZnO, **ceea ce înseamnă că aceste curbe descriu un comportament de condensator.**

Valoarea pantei curbei I-U a crescut semnificativ odată cu creșterea grosimii filmului, de la 700 nm (F7) la 900 nm (F5). Calculele efectuate pe baza ecuațiilor (XII) și (XIII) (Cap. 2.3.3.) au condus la valori de $8 \cdot 10^2 \Omega \text{m}$ și $27 \cdot 10^{-3} \Omega \text{m}$ pentru rezistivitatea (ρ) filmelor F7 respectiv F5, ceea ce corespunde unei scăderi a rezistivității cu 6 ordine de mărime.

Variația I-U în scară logaritmică este prezentată pentru proba F5, pentru ambele domenii de polarizare în intervalul -10 și +10 V (Fig. 3.22).

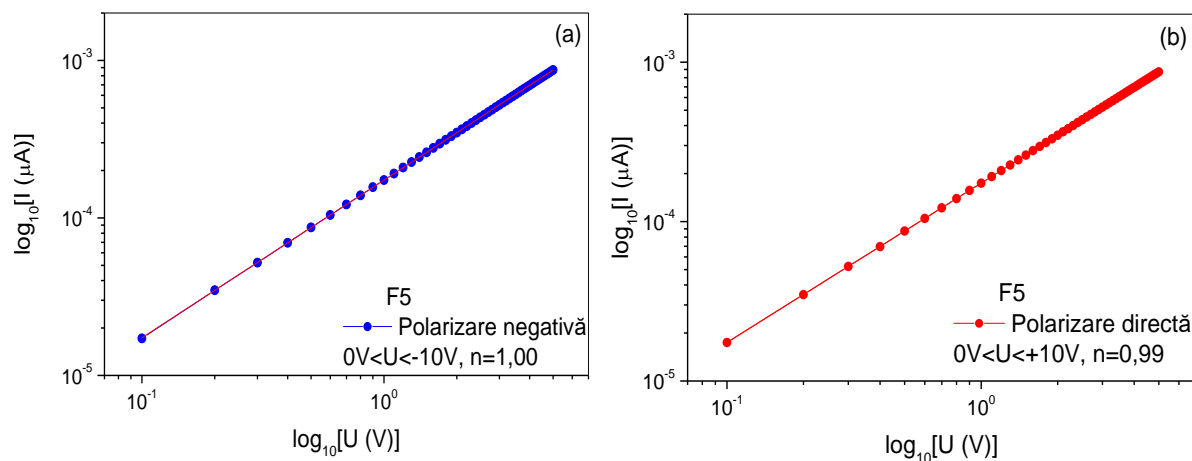


Fig. 3.22. Caracteristicile I-U în scară logaritmică a filmului de ZnO F5 în polarizare inversă (a) și în polarizare directă (b)

În panta dreptei (Fig. 3.22), $m=1$, rezultă că în cazul filmului cu grosime de 880 nm (F5) conducția se desfășoară după un mecanism de tip ohmic pentru ambele sensuri de polarizare directă și inversă.

CAPITOLUL 4

CONTRIBUȚII LA OBȚINEREA DIN SOLUȚIE ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR NANOSTRUCTURATE 2D PE BAZĂ DE ZnAl-HDL

În acest capitol se prezintă morfologia, structura și proprietățile optice, electrice și fotocatalitice ale filmelor de ZnAl-HDL obținute prin creștere din baia chimică și prin metoda hidrotermală. S-a studiat influența substratului, concentrației soluțiilor de precursori, duratei și temperaturii de creștere asupra tipurilor de nanostructurare (1D și 2D) ale filmelor obținute și corelația cu proprietățile lor.

4.1. Morfologie și compoziție chimică

Morfologia nanostructurilor 2D de tip ZnAl-HDL este influențată de o serie de factori experimentali precum natura substratului, compoziția și concentrația soluțiilor, temperatura și durata de sinteză.



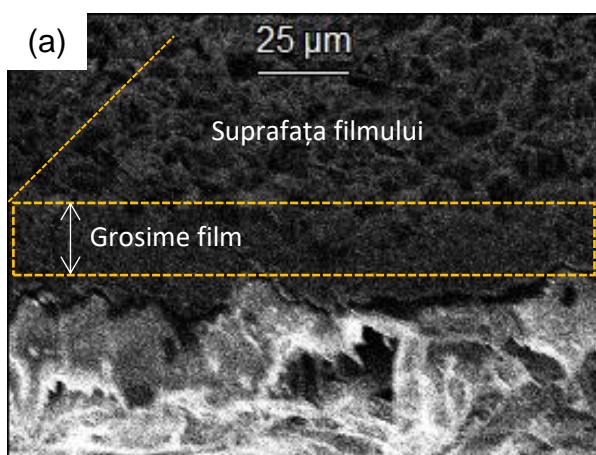
Fig. 4.1. Imagini SEM ale filmelor crescute pe substraturile S1, S3 și S5 din soluții [0,04M]:[0,04M] timp de 60 min (S1-11, S3-11, S5-11) și 120 minute (S1-12, S3-12, S5-12)

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2d pe bază de ZnAl-HDL

Se observă, din imaginile SEM (Fig. 4.1) ale filmelor depuse din soluție timp de 60 minute, că acestea adoptă două tipuri de morfologii, și anume morfologii de tip 2D (nano-foi, nano-pereți) și de tip 1D (nanofire). Astfel, pe substratul de tip S1 predomină morfologia de tip nano-foi autoasamblate în structuri similare *cabbage-like* (S1-11) [4.1-4.2], pe substratul de tip S3 se observă o creștere a numărului de nanofire (cu diametre între 20-30 nm) (S3-11), în timp ce filmul crescut pe substratul de tip S5 prezintă o pondere sensibil egală și distribuție uniformă a celor două tipuri de morfologii 1D și 2D (S5-11).

La creșterea duratei de sinteză (120 min), în cazul probei crescute pe substratul S1, se observă o creștere în dimensiuni a suprafeței și grosimii nanostructurilor 2D, cu formarea de nanofire (S1-12). În cazul probelor obținute pe substraturile S3 și S5 (S3-12 și S5-12) se observă formarea unor nanostructuri 2D multistrat cu dimensiuni mai mari (suprafețe de aproximativ 3-4 μm și grosimi de aproximativ 50-60 nm), care au precipitat pe suprafața stratului format în primele 60 minute de creștere.

Imaginea în secțiune (Fig. 4.2) a filmului S5-11 crescut timp de 60 minute pe substratul S5 indică o grosime a stratului ZnAl-HDL de 23 μm (Fig. 4.2a). În același timp, se observă pe suprafața filmului că structurile 2D au crescut perpendicular pe substrat.



Tabelul 4.2 Concentrația elementară din SEM-EDX

Element/ Linia spectrală	Concentrație (% masă)
Al K	52.43
Zn L	47.57

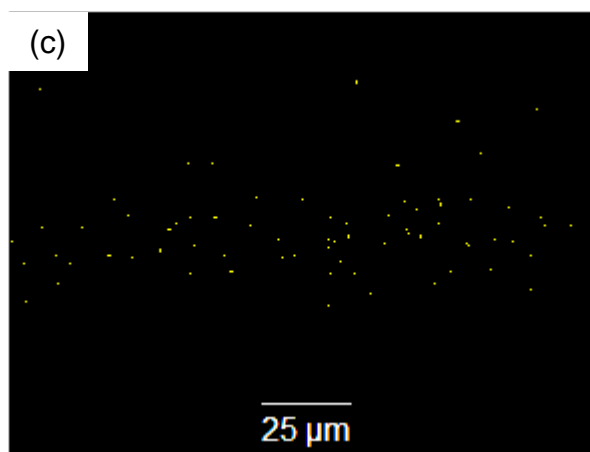
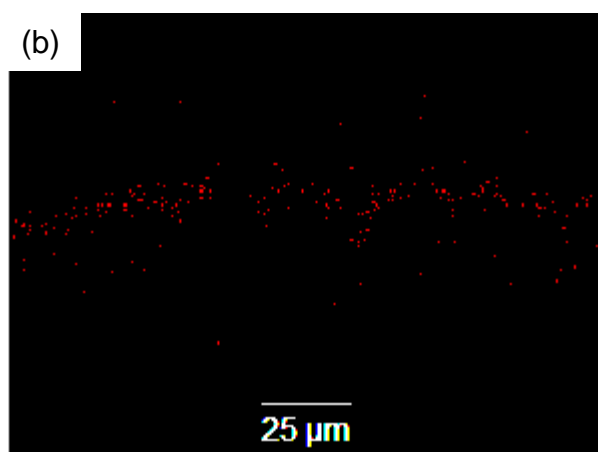


Fig. 4.2. Imagine SEM (a) și EDX ilustrând distribuția prezenței elementelor Zn (b) și Al (c) în stratul ZnAl-HDL al probei S5-11

Filmul crescut pe substrat este constituit din aluminiu și zinc, confirmând formarea nanostructurilor ZnAl-HDL (Fig. 4.2b-c).

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

În vederea determinării compoziției optime a soluției de creștere, a fost variată concentrația și rapoartele molare ale diferiților compuși adăugați în baia chimică de sinteză, Zn^{2+} :HMTA, astfel: [0,04M]:[0,04M], [0,025M]:[0,025M] și [0,025M]:[0,0125M] fără sau cu ajustare de pH-ului.

Imaginile SEM ale filmelor sintetizate pe substraturi de tip S1 indică o schimbare importantă de morfologie atât la schimbarea concentrației soluției de precursori, cât și la schimbarea pH-ului acesteia (Fig. 4.4). Creșterea din soluții cu rapoarte molare [0,04M]:[0,04M] (S1-12) și [0,025M]:[0,025M] (S1-31) la durate de 120 min conduce la formarea de nanoroduri autoasamblate peste un strat de bază continuu format din plachete subțiri crescute perpendicular pe substrat.



Fig. 4.4 Imagini SEM ale filmelor crescute 120 de minute din soluții cu diferite rapoarte molare ale precursorilor: [0,04M]:[0,04M] (S1-12, S1-22), [0,025M]:[0,025M] (S1-32, S1-42) și [0,025M]:[0,0125M] (S1-52, S1-62), fără ajustarea pH-ului (coloana din stânga) și cu ajustarea pH-ului (coloana din dreapta)

În cazul ajustării pH-ului, morfologia acestor probe se schimbă semnificativ, lipsesc asociațiile de nanofire de la suprafață și se modifică aspectul și dimensiunile plachetelor (S1-22, S1-42, S1-62). Astfel, utilizarea concentrației de [0,04M]:[0,04M] a condus la obținerea de morfologii de nanoplachete subțiri cu suprafața mică HDL, datorită numărului mare de nuclee de cristalizare.

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2d pe bază de ZnAl-HDL

În cazul probei obținute cu raportul molar [0,025M]:[0,0125M] (S1-42) filmul este format doar din plachete iar ajustarea pH-ului a avut ca efect creșterea suprafeței plachetelor concomitent cu scăderea grosimii acestora.

4.2. Structură cristalină și moleculară

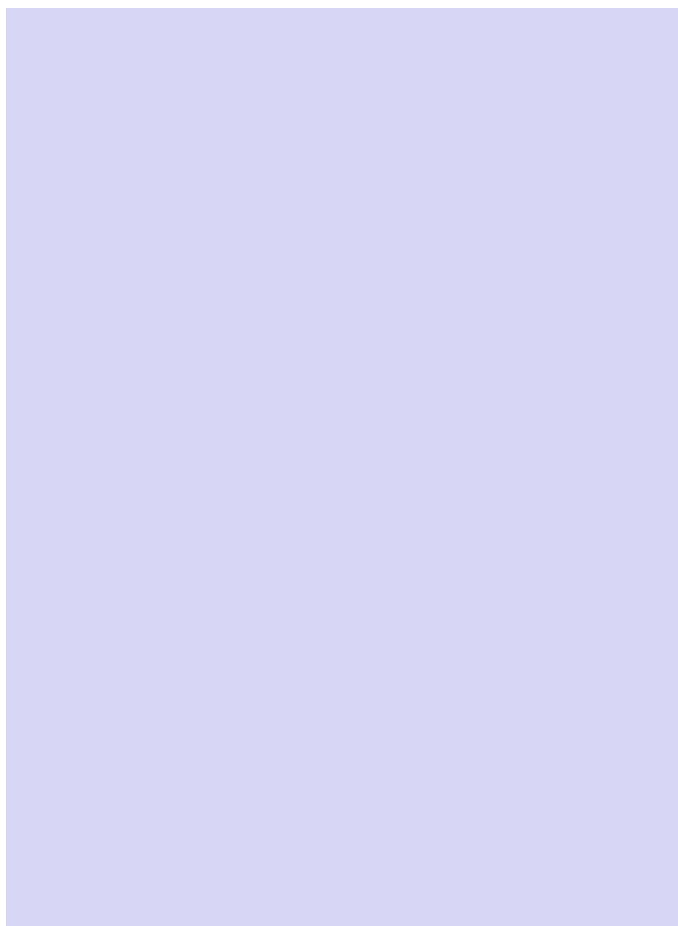
4.2.1 Influența substratului

În acest subcapitol se prezintă influența substratului asupra structurii cristaline și moleculare a materialelor de tip HDL sintetizate din soluții cu diferite concentrații și la diferite durate de creștere.

Utilizând soluții precursorare cu raport molar [0,04M]:[0,04M] se observă că toate filmele nanostructurate crescute pe substraturi S1, S3 și S5 sunt cristalizate (Fig. 4.8), conținând diferiți constituenți. Astfel, probele S1-11 și S5-11 crescute pe substraturile S1, respectiv S5 au ca fază majoritară compusul ZnAl-HDL carbonatat și hidratat ($Zn_{0,61}Al_{0,39}(OH)_2(CO_3)_{0,195} \cdot H_2O$), alături de faza de oxid de zinc cu structură de zincit (O_1Zn_1). În cazul filmului S3-11 crescut pe substratul S3 se identifică, de asemenea, faza majoritară de AlZn HDL carbonatată, în timp ce proba S2a-11 crescută pe substratul S2a este constituită din faze de oxihidroxid de aluminiu ($AlOOH$), ZnAl-HDL carbonatat și hidratat, $Al_{0,71}Zn_{0,29}$, dar și un compus în baza de date denumit "2005052" cu formula chimică $C_{80}O_{16}H_{136}$ (cod de referință 96-200-5055). Faza ZnAl-HDL are simetrie rombică și aparține grupului spațial R.

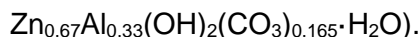
Utilizarea soluțiilor precursorare cu raport molar [0,04M]:[0,04M] (Fig. 4.8b) a condus la formarea fazelor cristaline de ZnO, oxizi și hidroxizi de aluminiu ($AlO(OH)$, Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, $(Al_2O_3)_{11} \cdot H_2O_{1,79}$).

Fig. 4.8. Difractogramele XRD ale probelor crescute pe diferite substraturi, utilizând soluții precursorare cu raport molar [0,04M]:[0,04M], la durate de creștere de 60 min (a), 120 min (b)



Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Utilizând soluții precursorare cu raport molar [0,025M]:[0,025M], filmele crescute pe substratul S3 sunt constituite din faze cristaline de oxihidroxid de aluminiu (AlO(OH)), hidrură de Al (AlH₃) și hidroxizi de Zn (Zn(OH)₂) și de Al (Al(OH)₃). La filmul crescut pe substratul de tip S5 (S5-31) a fost identificată faza de AlZnHDL hidratată și carbonată cu formula moleculară



Pentru proba obținută pe substrat de tip S5 din soluții mai diluate (S5-32) se pot identifica oxizi, oxihidroxizi și hidroxizi de aluminiu (AlOOH; Al(OH)₃; Al₂(OH)₆·H₂O), precum și faza ZnAl-HDL hidratată și carbonată cu formula

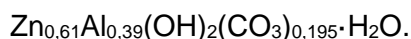


Fig. 4.10. Difractogramele XRD ale probelor crescute pe substraturi S1, S3 și S5 din soluții precursorare cu raport molar [0,025M]:[0,025M], la diferite durate de creștere: 60 min (a) și 120 min (b)

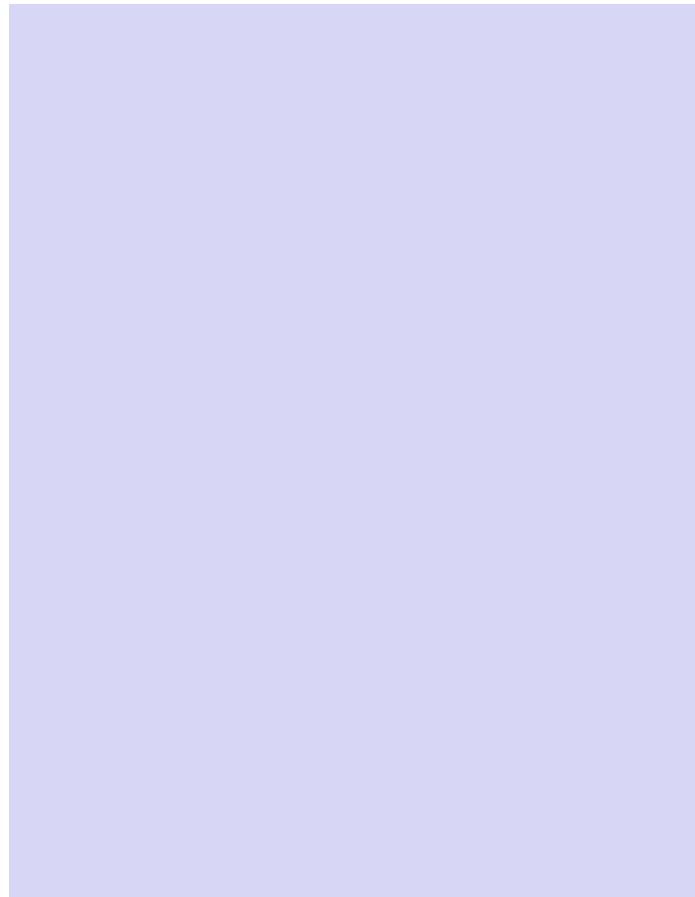
4.2.2. Influența concentrației soluției precursorare

Pentru punerea în evidență a influenței concentrației soluției precursorare asupra structurii cristaline a filmelor de ZnAl-HDL s-au analizat difractogramele XRD (Fig. 4.16). Acestea indică în general prezența fazelor ZnO, oxizi și hidroxizi de aluminiu (AlO(OH); Al₂O₃; Al(OH)₃) și faza HDL cu formula moleculară $\text{Zn}_{0,61}\text{Al}_{0,39}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,195}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, Al₁H₃.

În cazul probelor crescute din soluții cu raport molar ZnO:HMTA de [0,025M]:[0,0125M] (S1-52) se formează fază ZnAl HDL hidratată și carbonată, cu formula moleculară $\text{Zn}_{0,61}\text{Al}_{0,39}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,195}\cdot\text{H}_2\text{O}$, precum și faze de oxihidroxid de aluminiu AlO(OH), AlH₃ și H₃AlO₃. Pentru probele sintetizate în soluții cu pH ajustat, se identifică faza majoritară ZnAl-HDL cu formula moleculară $\text{Zn}_{0,61}\text{Al}_{0,39}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,195}\cdot\text{H}_2\text{O}$ și faza AlOH.

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2d pe bază de ZnAl-HDL

Fig. 4.16 Difractograma XRD pentru probele sintetizate pe o durată de 120 min pe substraturi de tip S1 utilizând concentrații diferite a soluției de precursori



În această lucrare au fost sintetizate și investigate filme ZnAl-HDL obținute și prin metoda hidrotermală. Se prezintă influența condițiilor hidrotermale asupra structurii cristaline și moleculare a materialelor de tip HDL sintetizate din soluții cu diferite concentrații și la diferite durate de creștere pe substrat de tip S1 (Fig. 4.18).



Filmele sintetizate în autoclavă pe substrat de tip S1, din soluție [0,04M]:[0,04M] $[Zn^{2+}]:[HMTA]$ prezintă faza de hidroxid de zinc și aluminiu cu formula $Zn_{0,61}Al_{0,39}(OH)_2(CO_3)_{0,195} \cdot H_2O$ și faze de oxizi și hidroxizi de aluminiu $AlO(OH)$, $5Al_2O_3 \cdot H_2O$, $Al_2(OH)_6 \cdot H_2O$ și AlH_3 (Fig. 4.18) .

Fig. 4.18. Difractograma de raze X pentru probele sintetizate în autoclavă pe substrat de tip S1 la diferite concentrații, timp de 2 ore (a) și 17 ore (b)

4.4. Proprietăți optice

Proprietățile optice de reflectanță în domeniul spectral UV-Vis (200-800 nm) ale filmelor de ZnAl-HDL obținute prin cele două metode de sinteză, metoda CBD cât și cea hidrotermală, au fost studiate. Transformata Kubelka–Munk a curbei reflectanței a fost utilizată pentru determinarea valorii energiei benzii interzise (E_g) (Fig. 4.21 și 4.23).



Fig. 4.21. Spectrele de reflectanță difuză ale probelor obținute din soluție cu raport molar [0,04M]:[0,04M], pe substraturi de tip S1, S3 și S5 (S1-12, S3-12, S5-12)

(a), transformata Kubelka–Munk a spectrului de reflectanță a probelor pentru evidențierea valorii benzii interzise E_g (b)-(d)

Se observă variații semnificative ale reflectanței în domeniul 200-400 nm (UV) (Fig. 4.21). În domeniul vizibil, valorile reflectanței ating un maxim de 61,58% (la 592 nm), 65,34% (la 660 nm) și 64,30% (la 645 nm) pentru probele S1-12, S3-12 și respectiv S5-12.

Probele prezintă mai multe valori ale benzilor interzise, indicând prezența în compoziție a mai multor faze cristaline. Valorile E_{g1} între 2,94 și 3,12 eV pot fi atribuite fazei ZnO. Existența benzilor E_{g2} de 3,64 eV și E_{g3} de 5,1 este atribuită prezenței ionilor carbonat între straturile HDL.

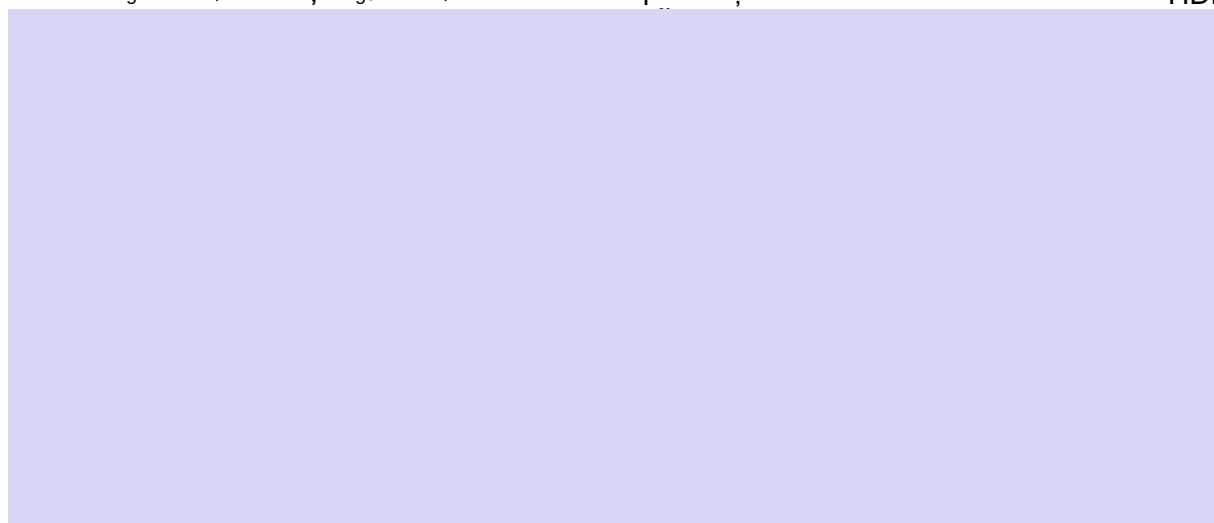


Fig. 4.23. Spectre de reflectanță difuză ale probelor crescute pe substrat de tip S1, sintetizate în regim hidrotermal (H1-12, H1-14) și cu pH ajustat (H1-42, H1-44) (a), transformata Kubelka–Munk a spectrului de reflectanță a probelor pentru evidențierea valorii benzii interzise E_g (b)-(d)

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2d pe bază de ZnAl-HDL

În domeniul vizibil probele ating un maxim al valorii reflectanței de 78% (proba H1-14) și aproape 71% (probele H1-12, H1-42, H1-44). Valoarea E_{g1} de 3,2 observabil doar pentru proba H1-14 ce poate fi atribuită fazei de ZnO ce s-a format în timpul sintezei; valoare E_{g2} de 3,39-65 și E_{g3} de 4,95-5,22 ce pot fi atribuite grupărilor CO_3^{2-} prezente între straturile HDL [4.2].

4.5. Proprietăți electrice

Proprietățile electrice ale filmelor de ZnAl-HDL au fost evaluate pe baza caracteristicilor I-U înregistrate pe structuri de tip Metal/Semiconductor (M/S), în care filmul ZnAl-HDL este considerat semiconductorul. Acest tip de măsurători permit discriminarea între diferitele mecanisme de conducție posibile în materialele semiconductoare obținute (conducție ohmică sau conducție prin curenți limitați de sarcină spațială (C.L.S.S.)).

În Figura 4.24 sunt prezentate caracteristicile I-U, pentru mai multe cicluri de polarizare pe domeniul cuprins între -5 V și +5 V cu începere de la 0 V spre +5 V, ale probelor ZnAl-HDL în care materialul nanostructurat 2D obținut are comportare constantă în jurul originii. Materialul cu acest comportament poate fi utilizat ca dispozitiv de protecție la supratensiuni. Acest dispozitiv se comportă ca un redresor, în care, la tensiuni pozitive manifestă o rezistență ridicată iar la cele negative rezistența este mică, putând fi utilizat pentru detecție sau redresare.

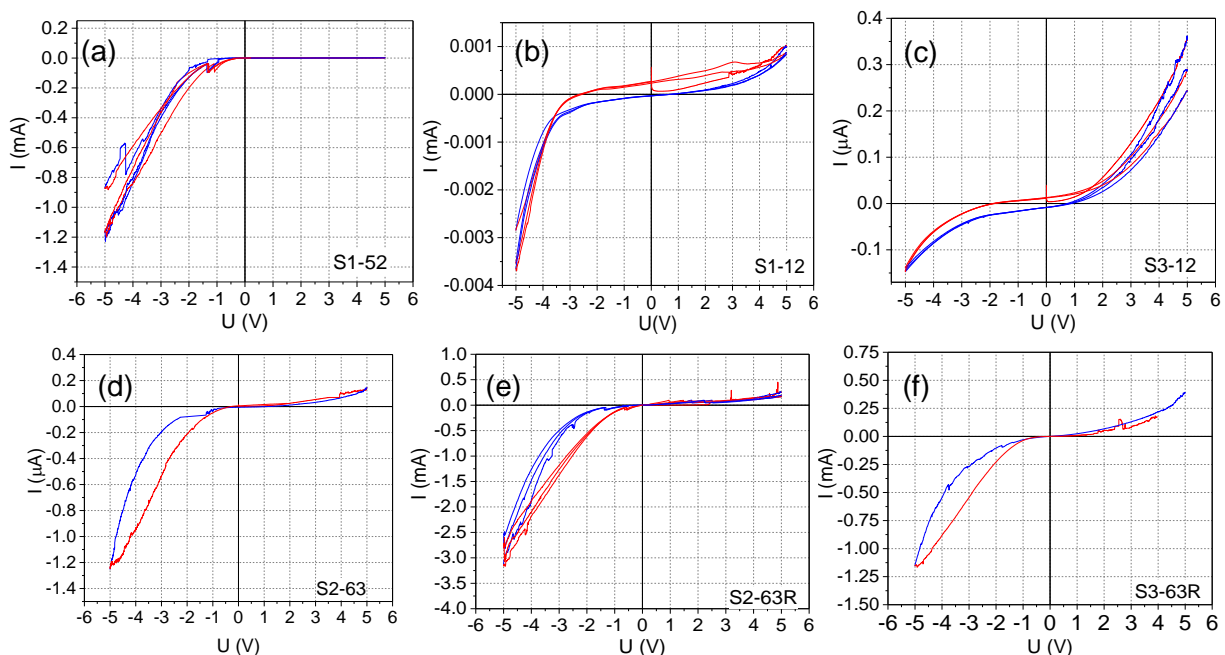


Fig. 4.24. Caracteristicile I-U ale probelor de ZnAl-HDL înregistrate pentru 1-3 cicluri în domeniul de tensiuni aplicate cuprins între -5 și +5 V, ale probelor S1-52 (a), S1-12 (b), S3-12 (c), S2-63 (d), S2-63R (e) și S3-63 (f)

Caracteristica I-U (Fig. 4.25) în coordonate liniare și logaritmice corespunzătoare primului ciclu de polarizare cuprins între -5 și +5 V, sunt însoțite de imaginile SEM aferente acestei probe. Din caracteristicile I-U s-a calculat cu ajutorul ecuațiilor XII-XIII (Cap. 2), valoarea corespunzătoare a rezistenței electrice a filmelor.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Fig. 4.25. Caracteristica I-U a probei S1-42 (a), imagine SEM aferentă (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)

Din caracteristica I-U a probei S1-52, cu morfologie de plachete hexagonale bine definite cu o grosime aproximativă de 700 nm (Fig. 4.25b), se observă o valoare constantă aproape nulă (1-5 μA) a curentului în domeniul de tensiuni cuprins între -1 V și +5 V (Fig. 4.25a). Pentru domeniul de polarizare pozitivă (0-5 V), valoarea rezistenței este de 1,39 M Ω , aceasta scade cu trei ordine de mărime (2,75 k Ω) în domeniul de polarizare negativă pe intervalul cuprins între -5 V și -2 V.

La proba S1-52 apare un fenomen neîntâlnit la alte probe prezentate, numit „Rezistență derivativă negativă” (Fig. 4.25d), în intervalul de tensiuni cuprins între +0,7 și +2,3 V, cu o valoare a rezistenței electrice derivativă (R_{diff}) de -0,28 Ω .

Această comportare merită a fi investigată pentru aplicații noi în dispozitive de tip diode tunel, diode Gunn, tranzistori unijonțiune. În cazul acestei probe apare o schimbare a mecanismului de conducție la tensiunea aplicată de 2,37 V în polarizare pozitivă și -0,34 V în sensul negativ de polarizare.

Caracteristica I-U (Fig. 4.31) ale filmelor ZnAl-HDL nanostructurate 2D obținute variază aproximativ liniar odată cu creșterea tensiunii, în ambele sensuri de polarizare (pozitiv și negativ), două aspecte de comportare neliniară fiind observate:

1. Caracteristicile prezintă histeresis, panta curbei în sensul de creștere a tensiunii fiind diferită de panta curbei în sensul de descreștere;
2. Caracteristicile nu sunt simetrice în raport cu originea, în sensul că panta la creștere în polarizare pozitivă este diferită de panta de creștere în polarizare negativă.

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2d pe bază de ZnAl-HDL

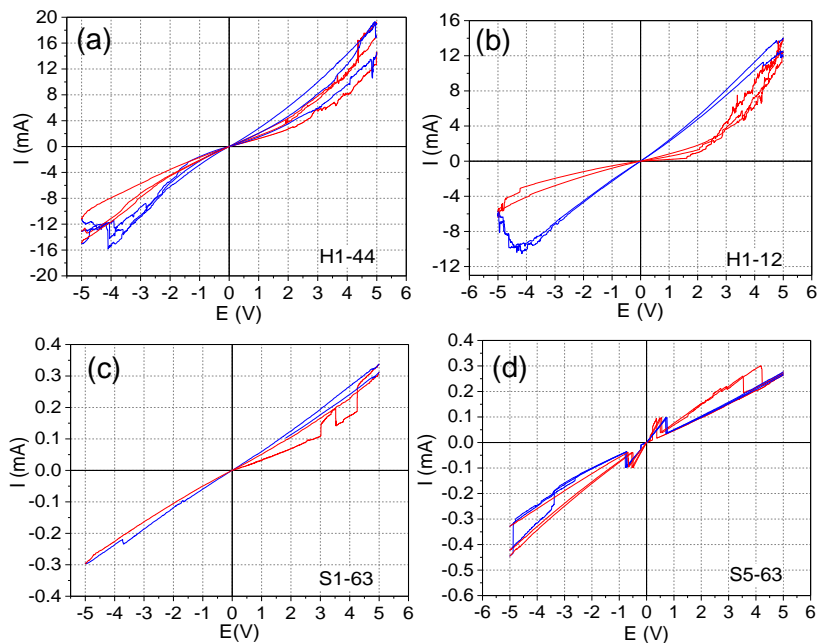


Fig. 4.31. Caracteristicile I-U ale probelor de ZnAl-HDL înregistrate după 1, 2, 3 cicluri efectuate în domeniul potențial cuprins între -5 și +5 V

Caracteristica I-U (Fig. 4.34) în coordonate liniare și logaritmice corespunde primului ciclu de polarizare cuprins între -5 și +5 V a probei S1-63 cu morfologie de plachete subțiri având grosimea de aproximativ 118 nm (Fig. 4.34b).



Fig. 4.34. Caracteristica I-U a probei S1-63 (a), imagine SEM aferentă probei (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

În cazul filmului S1-63, caracteristicile I-U sunt aproximativ liniare, simetrice și nu prezintă histeresis. Acestea indică o conducție ohmică pe întreg domeniul măsurat, fapt demonstrat și de panta dreptelor în coordonate logaritmice (Fig. 4.34c-d). Valoarea rezistenței electrice este de aproximativ 17 k Ω (Fig. 4.34a).

Valorile rezistenței calculate din caracteristicile I-U pe intervale de tensiune sunt reprezentate grafic (Fig. 4.36) pentru filmele subțiri de ZnAl-HDL.

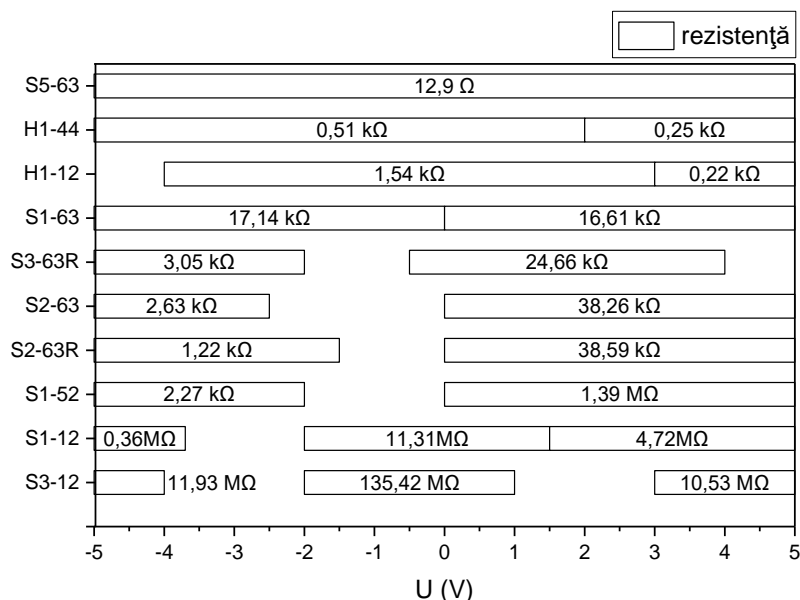


Fig. 4.36. Reprezentare grafică pe intervale de tensiune cuprinse între -5 și +5 V în care valorile rezistențelor rămân constante

Comportamentul electric este determinat de prezența unui număr mare de defecte și impurități în nanostructurile 2D obținute, defecte care sunt direct influențate de morfologia, compoziția de faze și structura filmelor. Defectele structurale constituie capcane de captură (trape) pentru purtătorii injectați prin electrozii metalici în stratul HDL. Purtătorii captați în capcane formează o sarcină spațială imobilă care nu participă la conducția curentului electric. Pe lângă această sarcină imobilă, în straturile semiconductoare poate să mai apară și o sarcină spațială necompensată a purtătorilor injectați prin electrozi. Sarcina spațială totală influențează curenții din structurile metal-semiconductor iar mecanismele de conducție în acest caz poartă denumirea generică de curenți limitați de sarcina spațială (C.L.S.S.).

4.6. Proprietăți fotocatalitice

Activitatea fotocatalitică (Fig. 4.39) a probelor pe bază de ZnAl-HDL sintetizate, a fost evaluată în prin degradarea unei soluții de albastru de metilen (MB), considerat un compus de referință pentru măsurătorile fotocatalitice datorită faptului că degradarea acestuia poate fi monitorizată cu ușurință, prin măsurători de absorbție optică în domeniul vizibil. Toate probele testate prezintă activitate fotocatalitică (Fig. 4.39).

Probele cu cel mai mic randament au fost obținute la durate scurte de sinteză, 60 și 120 min. Cele mai eficiente sunt probele obținute pe substrat de tip S1 prin creștere din baia chimică și prin creștere hidrotermală, cu un randament de fotodegradare de 68% și respectiv 74%.

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2d pe bază de ZnAl-HDL



Fig. 4.39. Evoluția în timp a concentrației normalizate de MB în timpul iradierii UV a probelor timp de 240 min

Filmul cu cea mai bună activitate fotocatalitică H1-44 conține cantitatea cea mai mică de ZnO și este constituit din plachete hexagonale dispuse compact și majoritar paralel cu suprafața substratului. Considerăm că poziționarea paralelă a plachetelor ZnAl-HDL în raport cu suprafața substratului are o contribuție importantă în creșterea activității catalitice deoarece oferă o bună accesibilitate a luminii UV la centrii activi în fotocataliză.

CAPITOLUL 5

CONTRIBUȚII LA OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA FILMELOR SUBȚIRI SEMICONDUCTOARE DE CUI

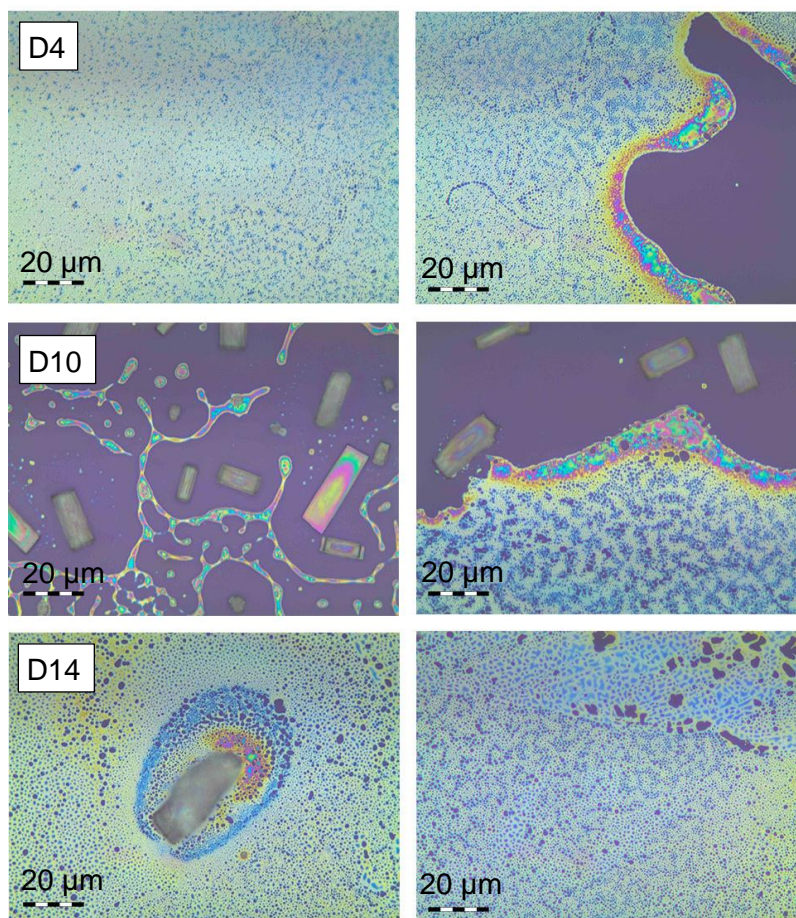
În acest capitol sunt prezentate rezultatele experimentale privind obținerea filmelor subțiri semiconductoare pe bază de CuI utilizând două metode: depunerea directă pe substrat a unei soluții de iodură de cupru prin metoda centrifugării (spin-coating) și metoda iodurării filmului de Cu. Scopul cercetării experimentale a constat în studierea influenței condițiilor de sinteză asupra morfologiei, structurii chimice și cristaline, proprietăților optice și electrice ale filmelor de CuI. De asemenea, se prezintă caracteristicile unor dispozitive de construcție analogă unui tranzistor având drept canal film semiconductor de CuI depus prin metoda spin-coating.

5.4. Morfologia filmelor de CuI obținute din soluție

În vederea obținerii filmelor de CuI, s-a utilizat metoda propusă de Amalina și colaboratorii [1.74], cu modificări în ceea ce privește concentrația soluției de CuI. Au fost obținute filme prin depuneri succesive până la 20 straturi (notate D1-D20).

Fig. 5.5. Micrografii optice în zona centrală (imagini coloana din stângă) și în zona periferică (imagini coloana din dreapta) ale filmelor de CuI depuse prin centrifugare pe substrat Si/SiO₂, cu număr diferit de straturi: 4 straturi (D4), 10 straturi (D10), 14 straturi (D14) și 15 straturi

După depunerea a zece straturi (D10), se observă transformarea morfologiei filmului, cu apariția de formațiuni autoorganizate paralelipipedice cu muchii și vârfuri bine definite, care ar putea fi asociate cu formarea de monocristale.



Se observă influența duratei tratamentului termic (80°C) asupra morfologiei filmelor de CuI depuse pe substrat de Si/SiO₂.

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

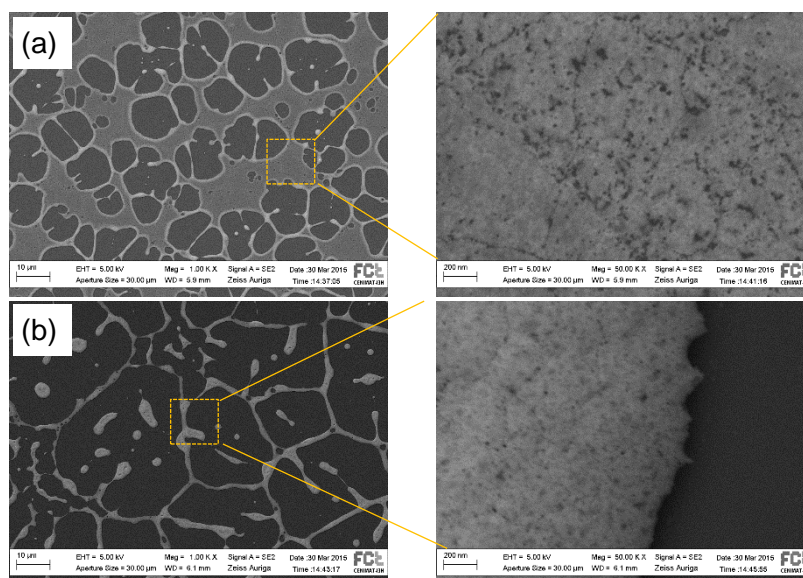


Fig. 5.6. Imagini SEM ale filmului de CuI cu 3 straturi (D3) depus pe substrat Si/SiO₂, după tratament termic la 80°C timp de: 5 min (a), 10 min (b)

Filmele prezintă discontinuități, formațiuni insulare cu microporozitate ridicată (Fig. 5.6). La cea mai scurtă perioadă de tratament termic (5 min), suprafața substratului este acoperită majoritar de film, dar pe măsură ce durata de tratament termic crește se observă o contracție a suprafeței filmului, rezultând discontinuități și formațiuni insulare cu porozitate ridicată.

Imaginile SEM-EDX ale filmului constituit din zece straturi (D10) confirmă acoperirea completă a substratului cu un film subțire de CuI (Fig. 5.8 b-c). La suprafața acestui film continuu se observă o rețea formată din aglomerate poroase de CuI cu grosime mare, rezultate în urma compactării materialului din stratul superior al filmului în urma tratamentului termic post-depunere final la 80°C (Fig. 5.8).

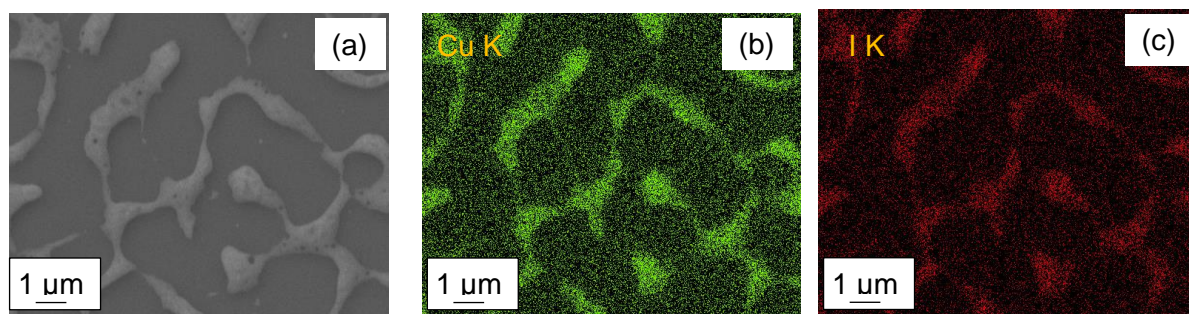


Fig. 5.8. Imagine SEM (a) și mapare EDX a elementelor Cupru (b) și Iod (c) pentru filmul CuI cu zece straturi (D10) tratat termic la 80°C timp de 10 min

Detalii privind morfologia formațiunilor paralelipipedice a filmelor cu zece straturi (Fig. 5.10). Se observă o structură cu autoorganizare rezultată prin auto-asamblarea unor cristale cu diferite dimensiuni și morfologii.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Fig. 5.10. Imagini SEM la diferite mărimi ale unei formațiuni paralelipipedice dintr-un film de CuI obținut prin metoda centrifugării prin depuneri succesive pe substrat de Si/SiO₂

5.5. Morfologia filmelor de CuI obținute prin iodurare

Filmele de CuI obținute prin iodurare au fost obținute prin expunerea la vapori de iod a unui film subțire de Cu încălzit la temperatura de 120°C. Aplicarea unui tratament termic postcreștere asupra filmului de CuI ajută la îndepărtarea excesului de iod de pe suprafața acestuia, fapt care conduce la creșterea rezistenței electrice a filmului [1.101] (Fig. 5.14).



Fig. 5.14. Imagine SEM a filmului de CuI obținut la temperatura de 120°C prin metoda iodurării (a) și detaliu (b)

Așa cum se observă din imaginile SEM, filmele de CuI obținute prin expunerea la vapori de iod la temperatura de 120°C sunt constituite din grăunți poliedrici, inclusiv tetraedrici, dispuși compact pe suprafața substratului (Fig. 5.14); distribuția atomilor de cupru și iod aferente formațiunilor (Fig. 5.15). Mărimea grăunților de CuI variază între 80-500 nm. Caracterul policristalin al acestor grăunți a fost pus în evidență prin analize XRD efectuate pe filmele subțiri de CuI (Fig. 5.19).

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

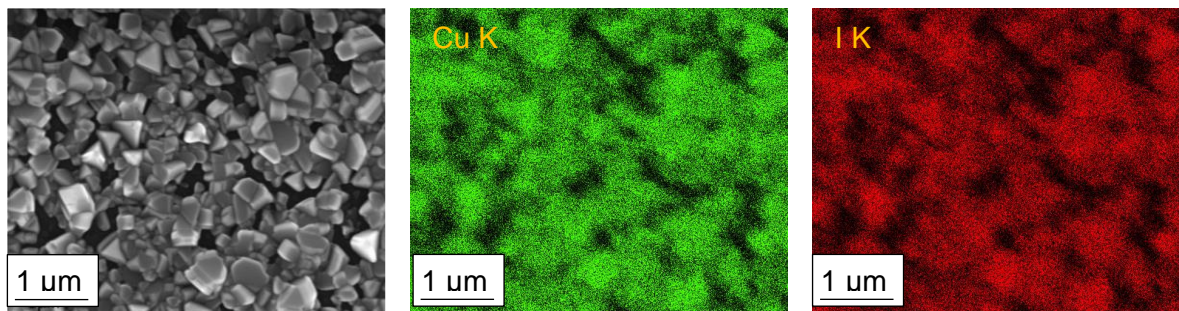


Fig. 5.15. Imagine SEM (a) și EDX a distribuției atomilor de Cu (b) și de Iod (c) pentru filmul CuI obținut prin iodurarea unui film subțire de Cu la 120°C timp de 15 min

În concluzie, așa cum se poate observa din imaginile prezentate (Fig. 5.13.-5.17), filmele obținute prin iodurare sunt compacte și acoperă întreaga suprafață a substratului, fiind constituite din grăunți CuI policristalini cu morfologie poliedrică, inclusiv piramide tetragonale, cu dimensiuni în intervalul 150-350 nm.

5.6. Structura cristalină a filmelor de CuI

Difractograma de raze X indică o structură cristalină atât în cazul filmului CuI depus din soluție pe substrat Si/SiO₂, cât și a filmului obținut prin iodurarea filmului de Cu pe substrat de sticlă (Fig. 5.19).

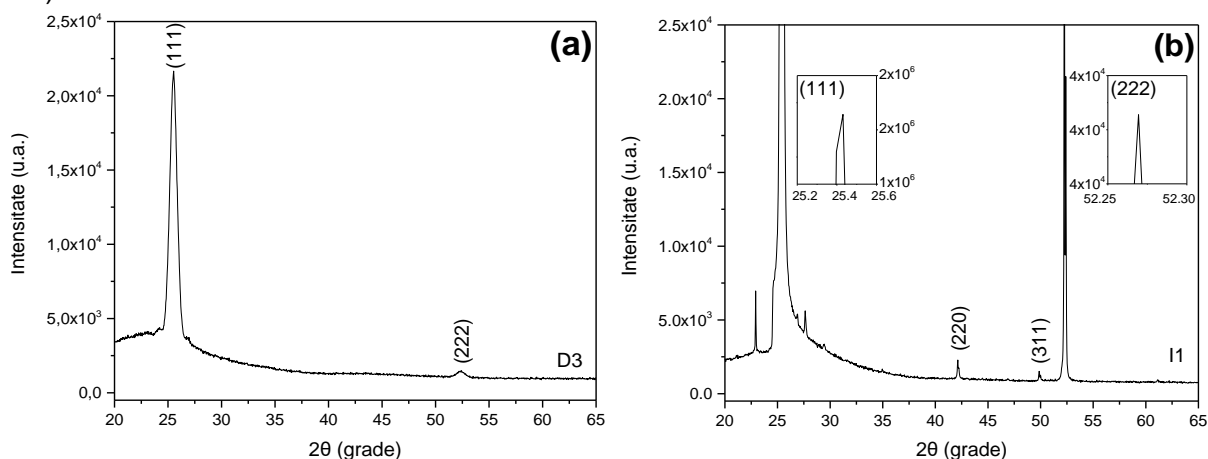


Fig. 5.19. Difractograma de raze X a filmului de CuI depus din soluție (proba D3) (a) și a filmului obținut prin iodurare (proba I1) (b)

În cazul filmului obținut prin iodurare (Fig. 5.19b) se identifică faza pură γ -CuI cu peak-uri de difracție la unghiuri 2θ de 25,49°, 42,14°, 49,86° și 52,21° corespunzătoare planelor de difracție (111), (220), (311) și respectiv (222). Faza γ -CuI a fost identificată și în cazul filmului de CuI depus din soluție, dar cu o creștere preferențială a cristalitului de CuI de-a lungul direcției (111) [1.72] mai pronunțată (Fig. 5.19a). Dimensiunile medii de cristalit pentru aceste filme, calculate cu ajutorul relației Debye-Scherrer, au valori de 18 nm pentru filmele obținute prin metoda spin-coating și 129 nm pentru filmele obținute prin iodurare.

Filmele CuI obținute prin iodurare la 120°C (Fig. 5.19b) prezintă o structură cu un grad de cristalinitate mai mare, fără peak-uri aferente fazei CuO, confirmând faptul că filmul de CuI depus nu a oxidat. Prezența celui mai intens peak aferent planului (111) în difractogramele de raze X ale ambelor probe indică faptul că atât filmul obținut din soluție cât și cel obținut prin iodurare au o textură puternic orientată în direcția (111).

5.7. Proprietăți optice ale filmelor Cul

Sunt prezentate proprietățile optice de transitanță și reflectanță în domeniul UV-Vis-NIR (200-1100 nm) ale unor filme subțiri de Cul obținute din soluție prin metoda centrifugării sau prin iodurarea filmului de Cu (Fig. 5.21).

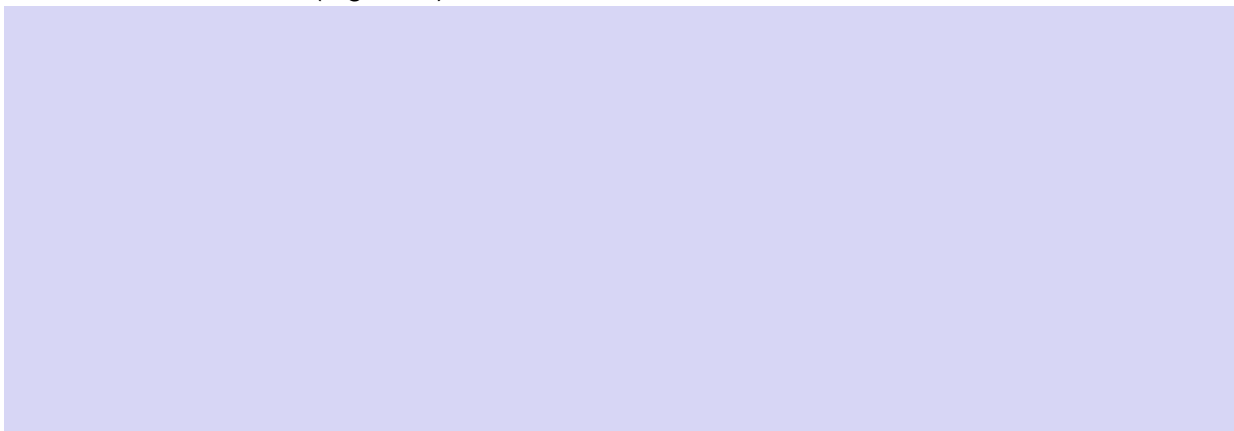


Fig. 5.21. Spectre de transmisie și reflectanță optică pentru filmele subțiri de Cul obținute prin centrifugare: D2, D3 și prin iodurare I1 (a) și fitarea curbei ($\alpha h\nu$) funcție de energia fotonilor ($h\nu$) cu evidențierea valorii benzii interzise (b)

După cum se poate observa (Fig. 5.21a), în domeniul spectrului vizibil, probele depuse din soluție cu două (D2) și trei (D3) straturi au valori ale transitanței și reflectanței sensibil asemănătoare. Aceste valori rămân constante la aproximativ 91% transitanță și au valori de reflectanță de 9,7% și respectiv 5,6%. În cazul probei obținute prin iodurare (I1), transitanța scade substanțial, atingând o valoare maximă de 47% la 1100 nm în domeniul spectral infraroșu apropiat (NIR). Grosimea filmului este factorul determinant în valoarea transitanței optice în domeniul VIZ iar valoarea scăzută a reflectanței este direct corelată cu valoarea ridicată a rugozității suprafeței. Valorile benzii interzise (E_g), obținute din variația produsului $\alpha h\nu$ (α - coeficient de absorbție) versus energia fotonilor ($h\nu$), sunt cuprinse între 3,7522 și 3,7750 eV pentru filmele obținute din soluție prin metoda centrifugării (Fig. 5.21b). În cazul filmului obținut prin metoda iodurării, E_g are valoarea de 1,514 eV.

5.8. Proprietățile electrice ale filmelor Cul obținute din soluție

Filmele subțiri de Cul depuse prin metoda spin-coating pe substrat de siliciu conform structurii Si/SiO₂/Cul/Au au fost investigate electric pentru a evidenția dependența intensității curentului electric față de tensiunea exterioară aplicată. În componența structurii probelor măsurate (Fig. 5.24) se află un strat dielectric de SiO₂ cu grosimea de aproximativ 40 nm obținut prin oxidare, film semiconductor de Cul cu grosimea variabilă în funcție de numărul de depuneri și contacte de Au cu grosimea de 60 nm cu diferite configurații geometrice (Fig. 5.24b), depuse prin tehnica evaporării în vid cu fascicul de electroni.

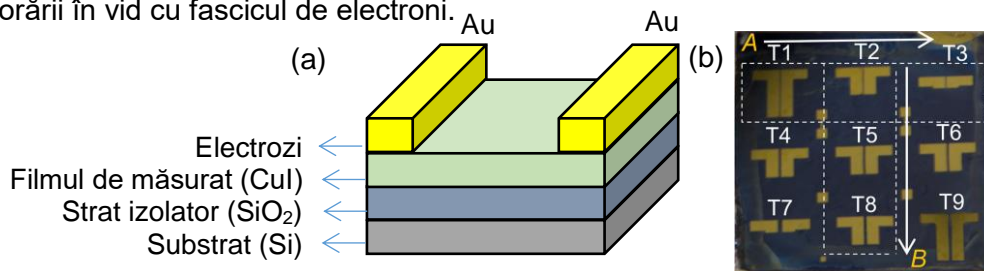


Fig. 5.24. Reprezentarea schematică (a) și imagine fotografică (b) ale dispozitivelor de tip tranzistor cu canal de Cul

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

Pentru măsurarea caracteristicilor I-U au fost utilizate filme cu 2, 3, 5, 10 și 15 straturi (D2~300 nm, D5~320 nm, D10~470 nm și respectiv D15~600 nm). Au fost efectuate două serii de măsurători, funcție de poziția electrozilor în raport cu centrul filmului depus centrifugal: *zona A* incluzând electrozii T1-T3 dispuși orizontal în zonele periferice ale filmului și *zona B* incluzând electrozii T2-T5-T8 dispuși pe diametru incluzând zona centrală a filmului (Fig. 5.24b). S-a urmărit efectul grosimii filmului de CuI depus centrifugal asupra proprietăților electrice, având în vedere faptul că în cazul filmelor depuse centrifugal există un anumit gradient al grosimii între zona centrală și zona periferică a filmului obținut. În același timp, s-a urmărit și efectul geometriei și dimensiunii electrozilor de Au.

În mod arbitrar, unul dintre electrozi a fost ales ca referință și tensiunea a fost măsurată de la celălalt electrod către electrodul de referință. Pentru fiecare experiment, aplicarea tensiunii s-a efectuat de la -10 la 0 V (polarizare negativă) și în continuare de la 0 la +10 V (polarizare pozitivă) (Fig. 5.41). Caracteristicile I-U pentru probele studiate sunt reprezentate în coordonate liniare și logaritmice. Valorile rezistenței au fost calculate cu relația (XIII) menționată în Cap. 2. Rezistența determinată din panta segmentelor de dreaptă care nu trec prin origine este numită în continuare rezistență dinamică ($R_d = dU/dI$, într-o vecinătate a punctului de coordonate (U_0, I_0)).

Caracteristica I-U a filmului D10 înregistrată pe electrozii T5 indică o creștere constantă a intensității curentului pe tot intervalul de tensiune aplicată (Fig. 5.41a), valoarea rezistenței electrice este de 0,26 M Ω .



Fig. 5.41 Caracteristica I-U a probei D10 măsurată pe electrozii T5 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Valoarea pantei curbei I-U în scară logaritmică este egală cu 1 pe tot intervalul de tensiuni aplicate, indicând un mecanism de conducție ohmică unic pe tot intervalul de tensiuni aplicate.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Valorile rezistivității calculate din caracteristicile I-U pentru filmele subțiri de Cul sunt reprezentate grafic pe intervale de tensiune în care rezistivitatea rămâne constantă (Fig. 5.49).

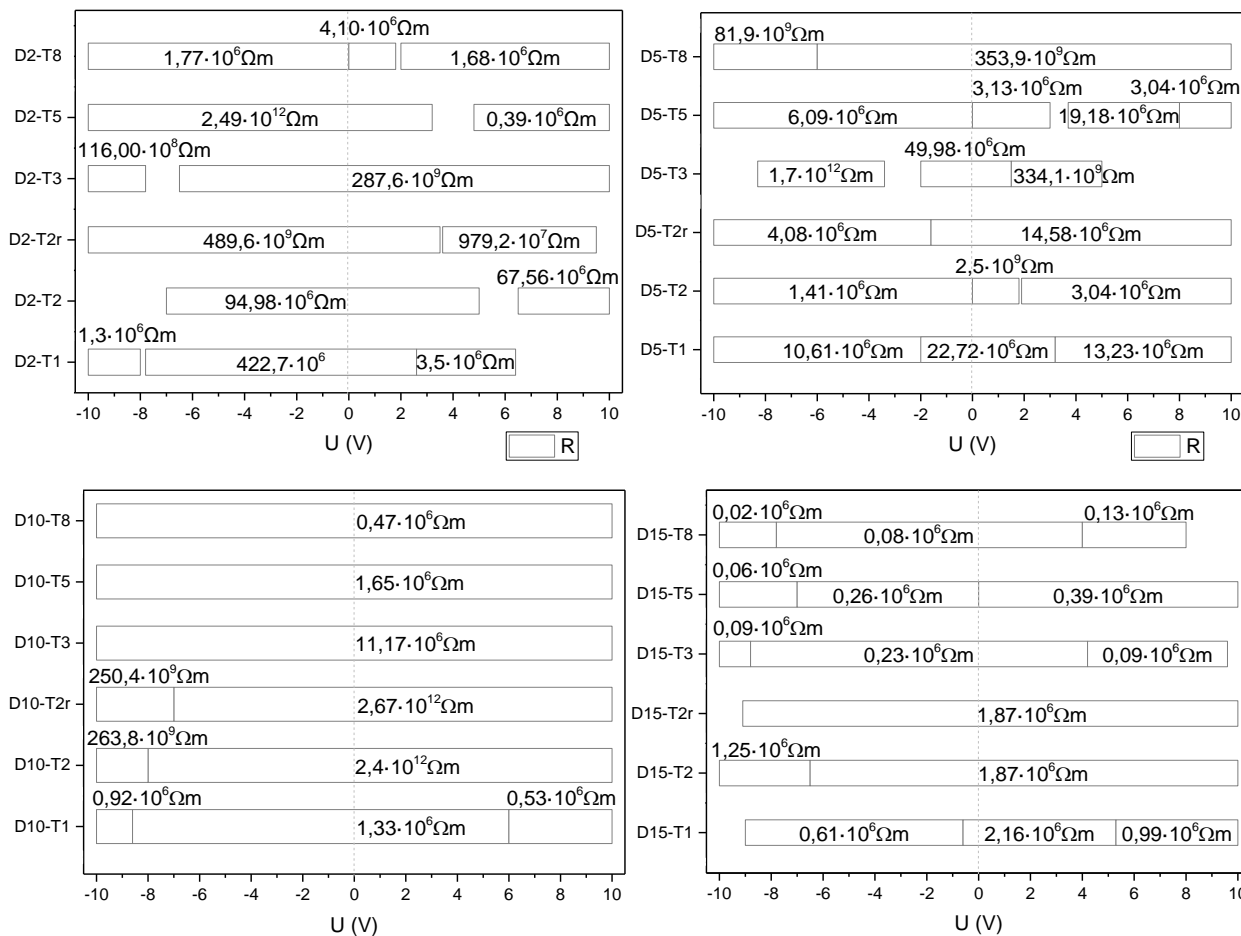


Fig. 5.49. Reprezentare grafică pe intervale de tensiune a valorilor rezistivității calculate din caracteristicile I-U pentru filmele subțiri de Cul cu 2 straturi (D2), 5 straturi (D5), 10 straturi (D10) și 15 straturi (D15)

Conductivitate de tip ohmic, descrisă prin caracteristici I-U liniare a căror pantă are valoare unitară, este prezentată de toate probele (D2, D5, D10, D15), cu valori mai consecvente la probele obținute cu mai multe depuneri; mai sunt înregistrate intervale de tensiune (în ambele sensuri de polarizare, ce nu trec prin origine) de rezistență dinamică.

În cazul probei D15 se poate observa o uniformitate a valorilor rezistivității, cu diferențe doar de 1 ordine de mărime în funcție de poziția și geometria electrozilor, în timp ce pentru probele cu mai puține straturi există și diferențe de 6 ordine de mărime între valorile rezistivității. Cele mai scăzute valori ale rezistivității au fost înregistrate între electrozii T8 ale tuturor probelor ($R_{D2}=4,10 \cdot 10^6 \Omega m$; $R_{D10}=0,47 \cdot 10^6 \Omega m$; $R_{D15}=0,08 \cdot 10^6 \Omega m$), exceptând proba D5 (unde caracteristica I-U prezintă fluctuații, iar o eroare de măsurare, ar putea determina valoarea a rezistenței de $353,9 \cdot 10^9 \Omega m$), însă putem lua în considerare valoarea $3,13 \cdot 10^6 \Omega m$ înregistrată între contactele T5 a acestei probe. Scăderea rezistivității (de 10, respectiv de 50 ori) poate fi atribuită creșterii numărului de depuneri a filmelor asociată cu o creștere a grosimii, cât și a mobilității electronilor ca o consecință a îmbunătățirii morfologiei (și a contactului dintre particule).

*Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI***5.9. Dispozitive TFT cu canal film CuI obținut din soluție**

Filmele subțiri de CuI depuse din soluție de iodură de cupru prin metoda spin-coating au fost utilizate, cu rol de canal, pentru obținerea unor structuri analoge tranzistorilor cu efect de câmp pe bază de filme subțiri construite pe substrat de siliciu și având poarta sub canalul semiconductor (“staggered bottom gate”) (Fig. 5.24), cu structura Si/SiO₂.

Pentru măsurarea caracteristicilor de ieșire ale tranzistorilor au fost utilizate filmele cu 2, 3, 10 și 15 straturi (D2, D3, D10 și respectiv D15), cu electrozii T5 din Au dispuși unul față de altul la o distanță (l) de 100 μm (Fig. 5.50). Imaginile de microscopie optică ale filmelor utilizate drept canal în dispozitivele investigate sunt prezentate ca detalii în figurile 5.53 – 5.54.

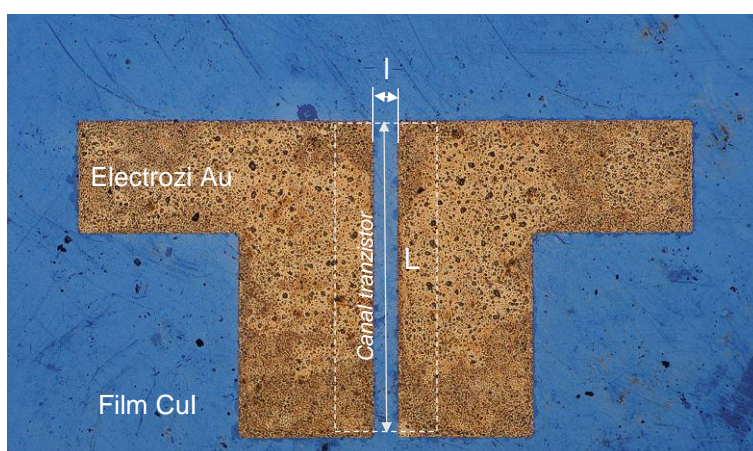


Fig. 5.50. Imagine de microscopie optică a dispozitivului TFT cu electrozi T5 și canal film CuI utilizat pentru determinarea caracteristicilor de tranzistor

Pentru a caracteriza performanțele dispozitivelor pe bază de CuI de construcție analogă unui tranzistor FET, au fost efectuate măsurători ale caracteristicilor de ieșire și a fost determinată caracteristica rezistivității în funcție de tensiunea aplicată stratului grilă cu valori cuprinse între -15 și +15 V (Figurile 5.53 – 5.54).

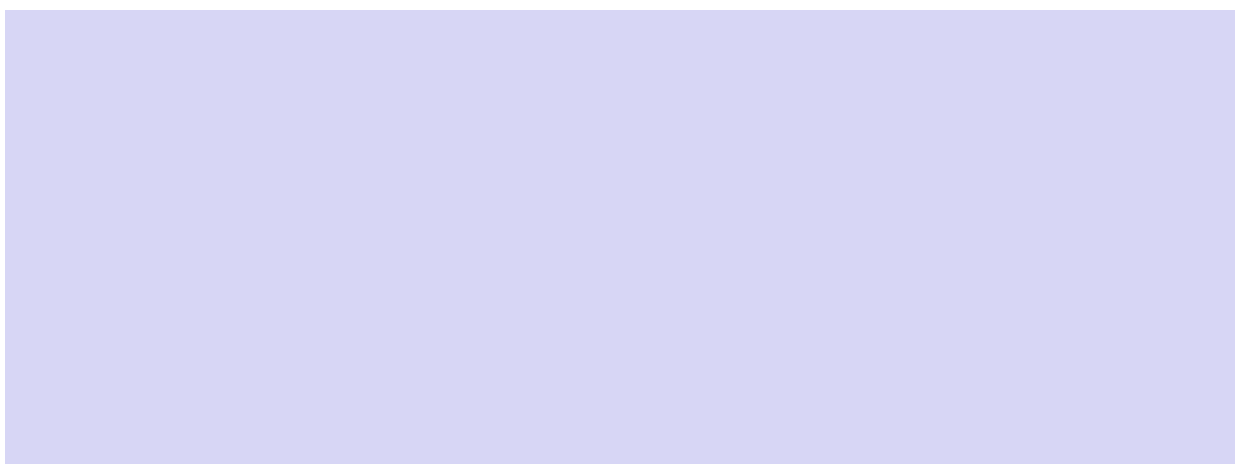


Fig. 5.53. Caracteristici de ieșire (a) și caracteristica rezistivității funcție de tensiunea de comandă aplicată (b) ale dispozitivului D10-T5

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Dispozitivul T5 construit pe proba D10 (Fig. 5.53) are comportare similară unui tranzistor cu comandă bidirecțională. La tensiuni aplicate U_{GS} mai mari de 3 V, în ambele sensuri de polarizare, dispozitivul se blochează, în timp ce la U_{GS} nulă dispozitivul permite trecerea curentului electric datorită valorii mici a rezistenței filmului de Cul utilizat drept canal.



Fig. 5.54. Caracteristici de ieșire (a) și caracteristica rezistivității funcție de tensiunea de comandă aplicată (b) ale dispozitivului D15-T5

Comportamentul descris (Fig. 5.54) poate fi atribuit unui tranzistor cu canal inițial. Caracteristicile dispozitivului T5 construit pe proba D15 indică o comportare similară unui tranzistor MOS cu canal inițial de tip-*p*, indicând un comportament caracteristic semiconductorilor de tip-*p* a filmului Cul.

La $U_{GS}=12$ V, dispozitivul este blocat (rezistența canalului este mică) și dispozitivul permite trecerea curentului. Acest dispozitiv ar putea fi folosit în aplicații de comutație a curentilor foarte mici (afișoare LCD), în care dispozitivul trebuie să fie transparent. Atunci când tensiunea aplicată U_G crește pozitiv, se formează la suprafața izolatorului un strat de purtători de sarcină din substratul de Si (-*p*). Aceștia sunt antrenați prin canalul Cul prin creșterea tensiunii anodice rezultând o creștere a curentului.

În polarizare pozitivă, la $U_G=0$ creșterea liniară se respectă pe intervalul 0-4 V, după care I_A crește neliniar ca urmare a mecanismului de conducție. În polarizare negativă, curentul scade liniar la toate valorile U_G și scade odată cu creșterea U_G . Rezistența este influențată de tensiunea aplicată pe spatele substratului, conducția este rezistivă.

5.10. Monocristale Cul obținute din soluție suprasaturată

În Fig. 5.55 sunt ilustrate monocristale de Cul obținute din soluție suprasaturată.

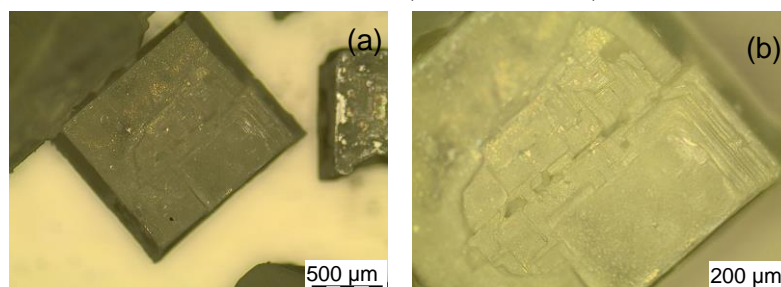


Fig. 5.55. Micrografii optice la diferite mărimi ale cristalelor de Cul obținute din soluție suprasaturată de Cul

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

Cristalele cu morfologie corp de piramidă (Fig. 5.55) au laturi cu valori cuprinse între 900 -1000 μm .

Morfologia și proprietățile electrice la suprafața probelor au fost măsurate simultan cu modulul de conductivitate a microscopului de forță atomică (C-AFM) (Fig. 5.56).

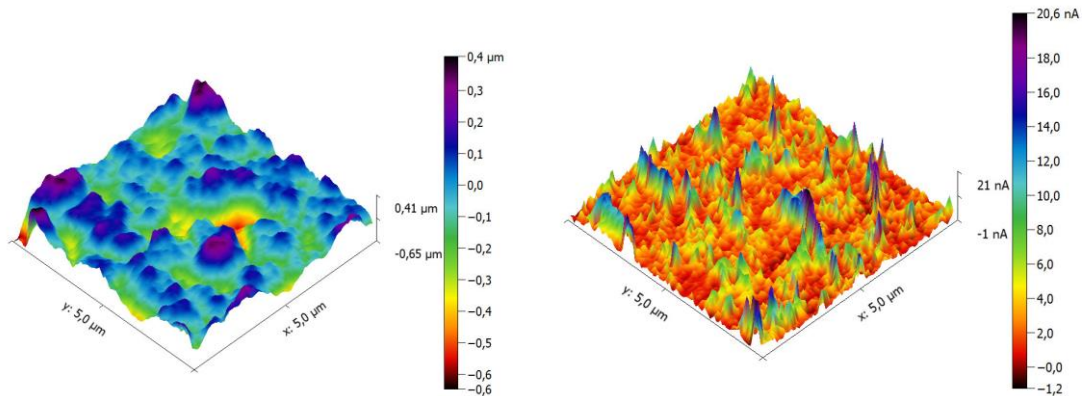


Fig. 5.56. Reprezentare 3D a variației rugozității medii pătratice (*rms*) (imagine stânga) și curentului (imagine dreapta) măsurate cu tehnica microscopiei de conductivitate (C-AFM), pentru un monocristal de CuI obținut prin metoda precipitării

Conform imaginilor topografice (Fig. 5.56), valoarea medie a rugozității (*rms*) cristalelor determinată din imaginea AFM (stânga) este de 133,4 nm pe suprafața de 5x5 μm . Măsurătorile de conductivitate (dreapta) arată valori foarte mici ale curentului, în domeniul nA, ceea ce indică o rezistivitate ridicată pentru cristalele de CuI.

CAPITOLUL 6

CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII DE CERCETARE VIITOARE

6.1. Concluzii finale

❖ *Cu privire la obținerea de filme de ZnO din dispersii de nanoparticule de ZnO*

Au fost obținute filme subțiri pe bază de ZnO cu grosimi cuprinse între 120 și 880 nm prin depunere centrifugală pe substraturi de sticlă, utilizând dispersii coloidale de nanoparticule ZnO sintetizate din soluție prin metoda co-precipitării.

Dispersiile coloidale utilizate pentru depunerea filmelor subțiri au sunt constituite din nanoparticule policristaline de ZnO cu dimensiuni între 7,5-24 nm, rezultate din auto-asamblarea punctelor cuantice monocristaline (3,5-8 nm) și având o structură cristalină tip wurtzit formată în "soluția mamă".

Grosimea filmului crește cu numărul de straturi depuse, de la un strat la trei straturi, și scade atunci când filmele au fost tratate termic la 180°C, comparativ cu cele tratate termic la 120°C. Rugozitatea (*rms*) filmelor a fost cuprinsă între 3,3 și 5,3 nm, funcție de viteza de rotație pentru depunere, de numărul de straturi și de temperatura de tratament aplicată după depunere; utilizând 1000 și 500 rpm, creșterea temperaturii de tratament termic de la 120 la 180°C a condus la o scădere a rugozității cu 12% și 20% pentru filmele obținute cu un strat iar în cazul filmelor obținute cu trei straturi, rugozitatea a crescut cu aproximativ 9% și 8,4%.

Filmele obținute sunt relativ dense, uniforme, fără fisuri, morfologie de grăunți columnari, cu diametre cuprinse între 20 și 60 nm. Filmele cu trei straturi prezintă cea mai mică porozitate, care scade după tratamentul termic post-depunere la 180°C. Filmele cu trei straturi (grosime de 520-880 nm) prezintă cristalinitate considerabil mai bună decât cele cu un singur strat (grosime de 120-285 nm).

Filmele obținute au prezentat o transmisie optică foarte bună, între 85 și 94%, cu valori scăzute ale reflectanței între 5 și 10%, în spectru vizibil.

Valorile energiei benzii interzise (E_g), calculate pe baza spectrelor de transmisie, au arătat o creștere de la 3,226 la 3,323 eV pentru filmele cu trei straturi, mai groase, comparativ cu filmele cu un strat. Tratamentul termic la 180°C a redus valorile E_g cu aproximativ 0,040 eV.

Valorile indicelui de refracție arată o dispersie normală în spectrul vizibil. Efectul vitezei de depunere și al temperaturii tratamentului post-depunere asupra indicelui de refracție este mai mic pentru filmele cu trei straturi datorită gradului de compactare mai ridicată. Astfel, variază între 2,3-1,4 și 1,95-1,55 pentru filmele cu un strat (grosime 120-288 nm) și trei straturi (grosime de 520-880 nm). Valorile de mai sus ale indicelui de refracție și coeficientului de extincție recomandă filmele obținute pentru utilizarea acestora în aplicații electronice transparente.

Rezistența electrică a filmelor crește cu temperatura de tratament termic post-depunere, de la 120°C la 180°C, pentru toate probele, în special pentru cele cu trei straturi depuse la 500 rpm. Valori mai bune ale conductivității au fost obținute în cazul filmelor cu trei straturi, având grosimea de 880 nm și cea mai bună compactare după tratarea acestora în atmosferă reducătoare.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Filmele mai groase (730 și 880 nm) arată o scădere notabilă a rezistivității după tratamentul termic în atmosferă reducătoare, de la $8 \cdot 10^2 \Omega\text{m}$ până la $27 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}$, evidențiindu-se o dependență liniară ohmică I-U între -5 și +5 V pe tensiunea aplicată.

❖ **Cu privire la obținerea nanostructurilor ZnAl-HDL**

Structurile cristaline pe bază de ZnAl-HDL s-au obținut din soluții de acetat de zinc la presiune atmosferică normală (metoda CBD) și în condiții de suprapresiune (metoda hidrotermală).

Au fost obținute nanostructuri individuale dar mai ales interconectate de tip 1D sau 2D HDL, iar în unele cazuri impurificate cu fază ZnO de tip wurzitzit.

Morfologia probelor obținute pe bază de ZnAl-HDL se modifică în mod semnificativ în funcție de metoda de sinteză și de substraturile, temperatura și durata de sinteză folosite. Concentrația soluției influențează dimensiunile nanostructurilor formate.

Prin metoda CBD, în funcție de tipul de substrat utilizat, s-au obținut morfologii de nano-fire, nano-pereți, plachete, sau structuri asemănătoare foilor de varză, care se modifică în funcție de concentrația soluției folosită, a raportului molar dintre reactivi și a duratei de sinteză.

Prin metoda hidrotermală s-au obținut morfologii de tip plachete hexagonale, cu grosimi de 16 și 32 nm. Rezultatele XRD au evidențiat fazele de ZnAl-HDL care corespund celor trei formule moleculare, $\text{Zn}_{0.56}\text{Al}_{0.44}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.22} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_{0.61}\text{Al}_{0.39}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.195} \cdot \text{H}_2\text{O}$ și $\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.165} \cdot \text{H}_2\text{O}$, parametrii rețelei variind astfel: $a = 3,01\text{-}3,08 \text{ \AA}$, $c = 22,8\text{-}24,7 \text{ \AA}$ și grosimea stratului de bruscit $c' = 7,7\text{-}8,2 \text{ \AA}$. Aceste valori scad odată cu creșterea timpului de sinteză.

Fazele cristaline secundare sunt reprezentate de ZnO, ZnAl_2O_4 și $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ (boemit). Spectrele FT-IR confirmă prezența anionilor CO_3^{2-} în spațiile dintre straturi.

Toate probele studiate prezintă variații semnificative ale valorilor reflectanței în domeniul UV-Vis (200-800 nm). Au fost înregistrate valori maxime de 61-65% în intervalul vizibil (592-660 nm).

Activitatea fotocatalitică a materialelor nanostructurate 2D de tip ZnAl-HDL pentru degradarea colorantului albastru de metilen variază între 20-74% în funcție de parametrii de sinteză, după expunerea la radiații UV (165 nm) timp de 240 minute.

În ceea ce privește proprietățile electrice, filmele ZnAl-HDL obținute din soluție la presiune atmosferică normală (metoda CBD) sau la presiunea atmosferică mare (hidrotermală) se împart în două categorii:

- I. Filme la care intensitatea curentului măsurat are valori constante foarte mici (nA) în jurul originii, pentru un domeniu de tensiune aplicată mai mic sau mai mare;
- II. Filmele la care intensitatea curentului măsurat nu este constantă în jurul originii, ci variază aproximativ liniar odată cu creșterea tensiunii în ambele domenii de polarizare (pozitive și negative).

Acest comportament electric este determinat de prezența unui număr mare de defecte și impurități în nanostructurile 2D obținute, defecte care sunt direct influențate de morfologie, compoziția fazelor și structura filmului.

În general, probele cu comportament electric constant (curent practic nul) în jurul originii pot fi utilizate ca protecție, la tensiuni de polarizare pozitivă rezistența este foarte ridicată iar la tensiuni de polarizare negativă rezistența este scăzută. Materialele sunt utile în aplicații electrice de detecție sau recuperare.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

S-a pus în evidență pentru proba cu plachete interconectate fenomenul denumit „rezistență derivativă negativă” cu o valoare de 0,28 Ω . Acest comportament deschide posibilitatea utilizării acestora în aplicații noi ce folosesc diode tunel, diode gunn și/sau tranzistori cu o joncțiune.

❖ Cu privire la obținerea filmelor Cul din soluție

Filmele subțiri Cul au fost obținute prin depunere centrifugală (3000 rpm) din soluție de Cul (0,06M) în straturi succesive (1-20 straturi) urmate de tratament termic la 80°C sau prin iodurarea filmelor de Cu (expunere la vapori de iod timp de 15 minute) depuse pe substrat din sticlă. Grosimea filmelor a variat neliniar cu creșterea numărului de straturi, de la 114 nm (1 strat) până la 600 nm (20 de straturi).

Pentru a optimiza adeziunea filmului, s-a studiat umectabilitatea diferitelor substraturi cu soluție Cul (0,06M) ca precursor. Rezultatele măsurătorilor indică cele mai bune valori ale unghiului de contact pentru substraturile Si (10°), Si/SiO₂ (16°) și sticlă/ATO (25°).

Filmele prezintă discontinuități și formațiuni insulare cu microporozitate ridicată. După 10 straturi de depunere, s-a observat o schimbare în morfologia filmului cu apariția formațiunilor paralelepipedice auto-organizate cu marginile bine definite care ar putea fi asociate cu formarea monocristalelor Cul.

Durata tratamentului termic post-depunere a influențat continuitatea filmului. Într-o perioadă scurtă de tratament termic (5 minute), suprafața substratului este în cea mai mare parte acoperită de un strat omogen (film), dar pe măsură ce durata tratamentului termic crește, se constată discontinuități și formațiuni insulare cu porozitate ridicată, cel mai probabil cauzate de creșterea gradului de contracție a filmului. Imaginile SEM-EDX au confirmat formarea unui strat Cul continuu, deus pe toată suprafața substratului, cu suprapunerea unor insule Cul pe măsură ce numărul straturilor depuse a crescut.

Formațiuni Cul sferice cu diametre medii cuprinse între 3-18 μm și structuri poroase, investigate pentru proprietățile fotocatalitice, au fost obținute din soluția Cul pe substraturi Si/SiO₂, prin adăugarea de apă distilată în soluție de Cul.

Filmele obținute prin iodurare sunt compacte și acoperă întreaga suprafață a substratului, constând din granule de Cul poliedrice (inclusiv piramide tetragonale) aranjate compact pe suprafața substratului.

Filmele obținute prin ambele metode au cristalinitate ridicată și constau din faza γ -Cul. Dimensiunea cristalină variază în funcție de metoda de preparare, de la aproximativ 30 nm pentru filmele obținute prin iodurare până la aproximativ 18 nm pentru filmele depuse din soluție de Cul. Filmele depuse prin iodurare constau din granule cu morfologie piramidă tetragonală și dimensiuni în intervalul 80-500 nm.

S-au observat valori optice bune și foarte bune pentru filmele depuse din soluție, cele cu două straturi (D2) și trei (D3) au o transmitanță de aproximativ 90% și o reflectanță de 9,7% și, respectiv, 5,6% în domeniu VIS-NIR. Pentru probele obținute prin iodurare (I1), transmitanța scade substanțial atingând un maxim de 47% la 1100 nm în domeniul infraroșu apropiat (NIR). Grosimea filmului este factorul determinant a valorii transmitanței optice din domeniul VIZ, iar reflectanța redusă este direct corelată cu valoarea mare a rugozității suprafeței.

Pentru filmele obținute din soluție prin metoda centrifugării, valorile calculate ale benzii interzise sunt cuprinse între 3,76 și 3,82 eV. Pentru filmul obținut prin metoda iodurării, E_g are valoarea de 1,54 eV.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Variația rezistenței electrice este foarte mare (până la șase ordine de mărime, între 10^6 - 10^{12} Ω m) pentru filme cu 2-5 straturi și scade (până la 1-2 ordine de mărime, între 10^4 - 10^6 Ω m) pentru filmele cu 15 straturi. Scăderea rezistivității (de până la 50 de ori) pentru filmele cu 15 straturi este asociată cu creșterea numărului de purtători și a mobilității electronilor ca urmare a creșterii grosimii filmelor și a îmbunătățirii morfologiei și a contactului dintre particule pentru filmele cu un număr mai mare de depuneri.

S-au construit dispozitive analoge tranzistorilor care conțin filme de CuI depuse din soluție, ce descriu un comportament similar cu unii tranzistori cu canal inițial, rezistența fiind influențată de tensiunea aplicată pe electrodul poartă.

În cazul dispozitivului creat cu 15 straturi de depunere (D15), se observă un comportament similar unui tranzistor MOS de *tip-p* cu canal inițial. La tensiuni de 12 V aplicate pe electrodul poartă, dispozitivul este blocat (rezistența canalului este mare). Acest dispozitiv ar putea fi utilizat în aplicații de comutație a curenților foarte mici (aișoare LCD) în care dispozitivul trebuie să fie transparent.

6.2. Contribuții personale

Contribuțiile personale în realizarea acestei teze au constat în:

- Obținerea la temperaturi foarte scăzute (180°C), utilizând o dispersie alcoolică de nanoparticule de ZnO (7,5-24 nm), a unor filme subțiri transparente și fără fisuri (grosime 120-880 nm) cu un mecanism de conductivitate electrică de tip ohmic și rezistivitate minimă de $27 \cdot 10^{-3}$ Ohm·cm (la grosimea de 880 nm), după tratament în atmosferă reducătoare. Aceste rezultate, împreună cu valorile indicelui de refracție și a coeficientului de extincție, recomandă filmele obținute pentru utilizarea acestora în aplicații electronice transparente.
- Obținerea de nanoparticule ZnO de tip puncte cuantice (2-7 nm) prin metoda coprecipitării în vederea preparării dispersiei alcoolice de nanoparticule utilizată la depunerea filmelor mai sus menționate.
- Sinteza materialelor 2D nanostructurate de tip ZnAl-HDL pe substraturi de carton tratate superficial.
- Investigarea efectului diferiților parametri de sinteză (concentrația soluției, durata și temperatura, tipul substratului) asupra proprietăților optice și electrice (caracteristicile I-U și mecanismul de conducție) ale filmelor nanostructurate pe bază de ZnAl-HDL. Nu au fost identificate în literatura de specialitate informații similare privind proprietățile electrice pentru acest tip de filme.
- Evidențierea a două tipuri de comportament electric (din caracteristicile I-U) ale filmelor nanostructurate ZnAl-HDL: comportament constant (curent practic nul) în jurul originii cu potențiale aplicații electrice pentru detecție (I) și comportament cu creșterea liniară a intensității curentului în ambele domenii de polarizare, pozitivă și negativă, cu aplicații potențiale în senzori și dispozitive electronice (II).
- Evidențierea, în cazul probei de ZnAl-HDL cu plachete interconectate groase (aproximativ 700 nm grosime), a fenomenului numit "rezistență derivativă negativă" cu o valoare de 0,28 Ω , ce deschide posibilități pentru utilizare în aplicații noi cum ar fi dispozitive de tip diode tunel (Gunn diode) și/sau tranzistori cu joncțiune.
- Evidențierea mecanismelor de conducție electrice (ohmic sau CLSS) în interiorul probelor ZnAl-HDL, în domeniul polarizării de la -5V la + 5V.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

- Evidențierea de proprietăți fotocatalitice cu eficiență de 74% (la fotodegradarea albastrului de metilen) la filme nanostructurate ZnAl-HDL obținute în condiții hidrotermale.
- Investigarea efectului diferiților parametri de procesare și post-procesare (tratament termic) asupra caracteristicilor electrice ale filmelor subțiri semiconductoare CuI depuse din soluție.
- Evidențierea comportamentului electric (caracteristica I-U) în cazul filmelor depuse din soluție de CuI, efectul geometriei electrozilor și a distanței dintre electrozi asupra caracteristicii I-U.
- Proiectarea, construcția și caracterizarea funcțională a structurilor de tip TFT, având canal activ filme de CuI. Date similare nu au fost raportate până acum în literatură.
- Evidențierea în cazul structurilor de tip TFT cu canal film CuI cu 15 straturi depuse din soluție a unui comportament asemănător tranzistorilor FET cu canal tip-*p*, având aplicații potențiale în dispozitive transparente de comutare care folosesc curenți foarte mici (afișoare).

6.3 Direcții de cercetare viitoare

Cercetările inițiate și prezente în această teză, în special cele referitoare la sinteza și caracterizarea straturilor ZnAl-HDL și a filmelor de CuI care au un grad ridicat de originalitate, au deschis posibilitatea și oportunitatea dezvoltării de **noi direcții de cercetare**, dintre care menționăm:

- Implementarea la temperaturi sub 200°C filmelor subțiri de ZnO depuse din dispersii de nanoparticule în diverse dispozitive utilizate în electronica flexibilă și transparentă;
- Aprofundarea studiilor electrice asupra proprietăților straturilor ZnAl-HDL cu dezvoltarea de noi aplicații electrice/electronice, cum ar fi:
 - investigarea fenomenului numit „Rezistență derivativă negativă” pentru aplicații noi în dispozitive de tip diode tunel, diode Gunn, tranzistori unijonctiune;
 - investigarea comportamentului electric constant (curent practic nul) în jurul originii pentru aplicații de protecție și detecție.
- Aprofundarea studiilor privind comportarea electrică a filmelor subțiri de CuI, care implementate drept canal în dispozitive analoge tranzistorilor au evidențiat un comportament similar tranzistorilor cu canal inițial, rezistența fiind influențată de tensiunea aplicată pe electrodul poartă. Se are în vedere implementarea acestor filme drept canal în dispozitive care ar putea fi utilizate în aplicații de comutație a curenților foarte mici (afișoare) în electronica transparentă.

*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute***Lista lucrărilor publicate și prezentate la manifestări științifice****Lucrări publicate**

Alexa, N. Tigau, A. Petrica, A. Pimentel, R. Branquinho, D. Salueiro, T. R. Calmeiro, R. Martins, E. Fortunato, V. Musat; 2015. *Morphological and optical characterization of transparent thin films obtained at low temperature using ZnO nanoparticles*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials; ISI; Vol.17/ No.9-10/09-10/2015; 1288 - 1295;

Alexa, A. Pimentel, T. Calmeiro, A. Istrate, E. Fortunato, V. Musat; *Conductive-Atomic Force Microscopy investigation of the electrical properties of low temperature deposited ZnO transparent thin films*, The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science; BDI; No.2/ ISSN 1453-083X/2015; 22-26;

Lucrări comunicate (conferințe naționale și internaționale)

A. Alexa, A. Pimentel, V. Musat, E. Fortunato; *2D nanostructures grown on tetrapack substrate by aqueous chemical bath deposition*. Ediția a 4-a Conferinței Școlilor doctorale CSSD-UDJG Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați 2-3.06.2016, România – prezentare poster - **premiul I**

A. Alexa, N. Tigau, A. Petrica, A. Pimentel, R. Branquinho, S. Daniela, P. Barquinha, R. Martins, E. Fortunato, V. Musat; *From solution based zinc oxide nanoparticles to transparent thin films processed at low temperature*. Conferința "European Materials Research Society 2015 Spring Meeting" 11-15.05.2015 Lille, Franța - prezentare poster

A. Tăbăcaru, V. Mușat, V. Ghisman, **A. Alexa, N.** Țigău; *Photoluminescent hybrid materials based on ZnO*. Ediția a 2-a Conferinței Școlilor doctorale CSSD-UDJG Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați 16.05.2014 – prezentare orală

A. Alexa, Îndrumător: Prof.Dr.Chim. V. Mușat; *Filme subțiri pe bază de oxizi metalici nanostructurați obținute la temperaturi scăzute*; A doua sesiune științifică a doctoranzilor, membri ai grupului tinta al proiectului POSDRU 132397/2014, în cadrul căreia a fost prezentat stadiul tezei de doctorat, Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați 02.12.2015; prezentare orală

A. Alexa, Îndrumător: Prof.Dr.Chim. V. Mușat; *Filme subțiri oxidice cu aplicații în electronică și senzori*; Prima sesiune științifică a doctoranzilor, membri ai grupului tinta al proiectului POSDRU 132397/2014. În cadrul careia a fost prezentat stadiul tezei de doctorat; Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați 29.09.2014; prezentare orală

Bibliografie selectivă

- [1.1] P. Barquinha, R. Martins, L. Pereira, E. Fortunato, *Transparent Oxide Electronics: From Materials to Devices*, Wiley (2013), ISBN-13: 978-0470683736;
- [1.2] S. Pearton, *GaN and ZnO-based Materials and Devices*, Springer (2012);
- [1.3] G. Korotcenkov, *Handbook of Gas Sensors Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications*, 2, Springer (2014);
- [1.4] M. Hadis, O. Umit, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH (2007);
- [1.5] D. Tobjork, D., R. Osterbacka, *Paper Electronics*, *Advanced Materials*, 23 (2011) 1935-61;
- [1.6] V. Mușat, A.M. Rego, R. Monteiro, E. Fortunato, *Microstructure and gas-sensing properties of sol-gel ZnO thin films*, *Thin Solid Films* 516 (7) (2008), 1512-1515;
- [1.7] V. Mușat, E. Fortunato, M. Purica, M. Mazilu, A.M.B. do Rego, B. Diaconu, *Multifunctional zinc oxide nanostructures for a new generation of devices*, *Materials Chemistry and Physics* 132 (2) (2012), 339-346;
- [1.8] A. Facchetti, *Transparent Electronics from Synthesis to Applications*, Wiley (2010);
- [1.9] D.S. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine, *Handbook of Transparent Conductors*, Springer New York Heidelberg Dordrecht London, (2010), ISBN 978-1-4419-1637-2;
- [1.10] H. Hartnagel, A. Dawar, A. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Bristol: IOP Publishing, (1995);
- [1.11] J. Chennupati, S.J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures- Processing, Properties and Applications*, (2006), Elsevier Limited ISBN: 978-0-08-044722-3;
- [1.12] M.S.R. Rao, T. Okada, *ZnO Nanocrystals and Allied Materials*, Springer Series in Materials Science, 180 (2014);
- [1.13] F. Geng, R. Ma, T. Sasaki, *Anion-Exchangeable Layered Materials Based on Rare-Earth Phosphors: Unique Combination of Rare-Earth Host and Exchangeable Anions*. *Acc. Chem. Res.*, 43(9) (2010) 1177-1185;
- [1.14] K.J. Martin, T.J. Pinnavaia, *Layered double hydroxide as supported anionic agents. Halide ion reactivity in Zn₂Cr(OH)₆X.nH₂O*. *J Am Chem Soc*, 108 (1986) 541-542;
- [1.15] J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D.G. Evans, X. Duan, *Preparation of Layered Double Hydroxides*. *Struct Bond*, 119 (2006) 89-119;
- [1.16] Q. Wang, D. O'Hare, *Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets*, *Chem Rev*, 112 (2012) 4124-4155;
- [1.17] A. de Roy, C. Forano, C. Besse, J.P. In, V. Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Nova Science Publishers Inc, New York, 2001, 8;
- [1.18] V.R.R. Cunha, A.M. Da C. Ferreira, V.R.L. Constantino, J. Tronto, J. B. Valim, *Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico*, *Quím. Nova* vol.33 no.1 São Paulo (2010);
- [1.19] S. Inudo, M. Miyake și T. Hirato, *Electrical properties of CuI films prepared by spin coating*, *Phys. Status Solidi A* 210, 11 (2013) 2395-2398;
- [1.20] M. Grundmann, F.L. Schein, M. Lorenz, T. Böntgen, J. Lenzner, H. Wenckstern, *Cuprous iodide- a p-type transparent semiconductor: history and novel applications*, *Phys. Status Solidi A* 210, 9 (2013) 1671-1703;

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

- [1.21] M.N. Amalina, M.A. Azman, M.M. Rusop, *Effect of the precursor solution concentration of CuI thin film deposited by spin coating method*, *Advanced Materials Research*, 364 (2012) 417-421;
- [1.22] Benjamin.bmm27, [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(I\)_iodide](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(I)_iodide);
- [1.23] K. Bädeker, *Über die elektrischen leitfähigkeit und die termoelektrische kraft einiger schwermetallverbindungen*, *Ann. Physik*, 327 (1907) 749-766;
- [1.24] A. Alexa, N. Tigau, A. Petrica, A. Pimentel, R. Branquinho, D. Salgueiro, T. R. Calmeiro, R. Martins, E. Fortunato, V. Musat;. *Morphological and optical characterization of transparent thin films obtained at low temperature using ZnO nanoparticles*, (2015) *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*; ISI; Vol.17/ No.9-10/09-10/2015; 1288 - 1295;
- [1.25] G.P. Shevchenko, I. Yu. Piskunovich, V.A. Zhuravkov, Y.V. Bokshits, *Synthesis, morphology, and optical properties of CuI microcrystals*, *Inorg. Mater.*, 48 (2012) 630-634;
- [1.26] M. Gu, P. Gao, X.-L. Liu, S.-M. Huang, B. Liu, C. Ni, R.-K. Xu, J.-M. Ning, *Crystal growth and characterization of CuI single crystals by solvent evaporation technique*, *Mater. Res. Bull.*, 45 (2010) 636-639;
- [1.27] P. Gao, M. Gu, X. Liu, C.-F. Yang, Y.-Q. Zheng, E.-W. Shi, *Large CuI crystal growth by evaporation technique and its growth mechanism*, *CrystEngComm*, 15 (2013) 2934;
- [2.1] ISO 10678:2010- *Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue*.
- [3.1] D. Costenaro, F. Carniato, G. Gatti, L. Marchesea, C. Bisio, *Preparation of luminescent ZnO nanoparticles modified with aminopropyltriethoxy silane for optoelectronic applications*, *The Royal Society of Chemistry*, 37 (2013) 2103-2109;
- [3.5] A. Alexa, A. Pimentel, T. Calmeiro, A. Istrate, E. Fortunato, V. Musat, *Conductive-Atomic Force Microscopy investigation of the electrical proprieties of low temperature deposited ZnO transparent thin films*, (2015), *The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science No.2/ ISSN 1453-083X/2015*; 22-26
- [4.1] Y. Li, S. Li, Y. Zhang, M. Yu, J. Liu, *Enhanced protective Zn-Al layered double hydroxide film fabricated on anodized 2198 aluminum alloy*, *Journal of Alloys and Compounds* 630 (2015) 29-36;
- [4.2] A. A. Ahmed, Z. A. Talib, M. Z. Hussein, A. Zakaria, *Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterizaion, optical and dielectric properties*, *Journal of Solid State Chemistry* 191 (2012) 271-278